N° 49 UNIVERSITÉ DE NANCY 1917-1918

ACTION

DU

CYANURE DE POTASSIUM

SUR LE

SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL

ET SON APPLICATION

AU DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DU CUIVRE

THÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION PHARMACIE)

PAR

LÉON JENNESSEAUX

PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Né à Haucourt (M.-et-M.) le 11 avril 1888

SOUTENUE LE 3 AVRIL 1918 DEVANT LE JURY D'EXAMEN

EXAMINATEURS DE LA THÈSE : MM. FAVREL. . . . *Président.*
BRUNTZ. . . . *Juges.*
LAVIALLE . . *Juges.*

NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1918

ACTION

DU

CYANURE DE POTASSIUM

SUR LE

SULFATE DE CUIVRE AMMONIACAL

ET SON APPLICATION

AU DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DU CUIVRE

THÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION PHARMACIE)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PAR

LÉON JENNESSEAUX

PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Né à Haucourt (M.-et-M.) le 11 avril 1888

SOUTENUE LE 3 AVRIL 1918 DEVANT LE JURY D'EXAMEN

EXAMINATEURS DE LA THÈSE : MM. FAVREL. . . . *Président.*
BRUNTZ. . . . *Juges.*
LAVIALLE . . *Juges.*

NANCY

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

18, RUE DES GLACIS, 18

1918

Directeur : M. BRUNTZ I ✡, ✡.
Assesseur : M. FAVREL ✡, I ✡.

Professeurs :

MM. FAVREL ✡, I✡	Chimie organique.
GRÉLOT ✡, I✡	Pharmacie galénique.
BRUNTZ I✡, ✡	Matière médicale.
N	Analyse chimique et Toxicologie.

Chargés de cours magistraux :

MM. SARTORY ✡, ✡, ✡	Pharmacie chimique.
LAVIALLE	Histoire naturelle (Botanique).

Agrégé en exercice :

M. DOURIS	Chimie et Toxicologie.

Agrégé libre :

M. GIRARDET I✡	Chimie et Toxicologie.

Chargés de cours complémentaires :

MM. FAVREL ✡, I✡	Chimie minérale et Minéralogie.
DOURIS	Physique.
HOLLANDE	Histoire naturelle (Zoologie).
BUSQUET ✡	Pharmacodynamie.
DOURIS	Chimie biologique.
GRÉLOT ✡, I✡	Hydrologie et Géologie.
SARTORY ✡, ✡, ✡	Microbiologie.
VERNIER ✡	Hygiène.
N...	Législation

Chargé de cours libre :

M. SARTORY ✡, ✡, ✡	Mycologie.

Chefs de travaux :

MM. GIRARDET I✡	Chimie, Analyse chimique et Toxicologie.
HOLLANDE	Micrographie.
N...	Pharmacie.
VERNIER ✡	Microbiologie et Parasitologie.
PILLOT I✡, chargé des travaux	Physique.

Secrétariat :

MM. BONTEMS I✡	Secrétaire.
BERTRAND I✡, TRIBOLET	Commis.
F. LAMBERT DES CILLEULS ✡, ✡, I✡	Secrétaire honoraire.

L'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

A la mémoire de mon Frère bien-aimé

PAUL JENNESSEAUX

CAPORAL AU 405e RÉGIMENT D'INFANTERIE

Mort au champ d'Honneur à Neuville-Saint-Vaast (P.-de-C.)
le 28 septembre 1915

Sa mort nous laisse inconsolables... Le souvenir de son sacrifice sublime sera, pour nous qui restons, le plus pur exemple du devoir noblement accompli, du dévouement et de l'abnégation.

A MA MÈRE CHÉRIE

A MON PÈRE

COMMANDANT-MAJOR DU 79e RÉGIMENT D'INFANTERIE AU DÉPOT DE...
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Faible hommage de piété filiale, de profonde affection et de reconnaissance infinie.

A MES FRÈRES LOUIS ET RENÉ

EN CAMPAGNE, DÉCORÉS DE LA CROIX DE GUERRE

Comme gage de la douce et sincère affection qui nous unit, et de notre inébranlable amour fraternel.

A MES PAUVRES PARENTS DES PAYS ENVAHIS

Nous compatissons à la dureté de leur sort ; nous souffrons avec eux et leur souhaitons de tout cœur un prompt retour à la Mère Patrie.

MEIS ET AMICIS

A MONSIEUR G. FAVREL

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY
PHARMACIEN-MAJOR DE 1re CLASSE
CHEF DU LABORATOIRE RÉGIONAL DE CHIMIE ET DE RÉPRESSION DES FRAUDES
DE LA 20e RÉGION
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
MON PRÉSIDENT DE THÈSE

Hommage de profonde reconnaissance
et de sincère gratitude

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

Hommage de profond respect

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547202_0046

PRÉFACE

Il y a exactement cinq ans, nous quittions l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, emportant notre diplôme de pharmacien de 1re classe qui semblait devoir fermer définitivement le cycle de nos études.

Depuis, — installé en mai 1913, — absorbé par le souci constant de satisfaire notre clientèle, « emporté par le tourbillon des affaires », il fallut nous plier aux exigences de notre profession, nous adapter à une vie toute nouvelle, quitter malgré nous les hauteurs de l'enseignement supérieur pour nous pencher sur les souffrances et les misères de notre pauvre humanité et les soulager.

Cette « crise d'adaptation » que tous nos confrères ont probablement connue au début de leur carrière, n'a pas duré moins de deux ans : période pénible et difficile entre toutes, où des rêves il faut passer à la réalité, de la théorie à la pratique, abandonner le microscope et les cornues pour des occupations et des travaux plus matériels et moins intéressants.

L'année suivante — en août 1914 — survint la « grande guerre », qui nous mit aux prises avec de nouvelles difficultés, des complications sans nombre, nous plaçant parfois dans de pénibles et délicates situations.

Malgré tout, nous avions la nostalgie du labora-

toire et des travaux pratiques, véritables bases de notre enseignement, d'une importance toujours croissante, où, pénétrant dans l'intimité des phénomènes physiques, chimiques, biologiques et naturels, nous étions plus à même de les mieux comprendre, de les mieux interpréter.

Aussi, doué d'un esprit critique et d'une curiosité d'esprit assez développés, nous tardait-il de mettre à profit les connaissances variées que nous avions acquises au cours de notre scolarité, d'augmenter encore notre « bagage scientifique », en travaillant un peu tous les soirs, après les occupations absorbantes de la journée.

En 1916, quand le calme fut un peu revenu, entièrement rompu aux fatigues et aux sujétions de notre profession, le moment nous parut favorable de consacrer nos rares instants de loisirs à quelque recherche scientifique, sans cependant avoir alors la prétention hardie de préparer une thèse de doctorat.

M. le Dr Bruntz, directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, à qui nous fîmes part de nos intentions et de nos projets, nous y invita et nous mit de suite en relation avec M. Favrel, professeur de chimie à l'École, que nous connaissions déjà pour avoir été son élève ; c'est lui qui nous inspira le sujet de ce travail.

Cette étude a été faite, en majeure partie, au laboratoire d'analyses annexé à notre officine ; toutefois, quelques dosages qui nécessitaient un dispositif spécial ont été effectués au laboratoire de chimie de l'École de Pharmacie, sur les indications de M. le professeur Favrel.

Nous prions M. Favrel de vouloir bien agréer ici l'hommage de notre profonde reconnaissance pour l'extrême bienveillance qu'il n'a cessé de nous

témoigner pendant toute la durée de ce travail, pour le haut enseignement et les conseils éclairés qu'il nous prodigua. Nous avons toujours trouvé en lui un accueil vraiment touchant et empressé, malgré ses multiples occupations. Qu'il soit aussi assuré de notre sincère gratitude pour le grand honneur qu'il nous fait de vouloir bien présider aujourd'hui notre soutenance de thèse.

Nous n'oublions pas non plus — et n'oublierons jamais — ceux qui furent nos maîtres, qui ont dirigé nos études, qui ont contribué d'une façon si efficace à notre instruction professionnelle et à qui nous devons, somme toute, ce que nous sommes aujourd'hui. Nous croyons avoir retiré le plus grand profit de leur enseignement ; nous leur adressons ici, de tout cœur, le tribut de notre reconnaissance et de notre admiration.

Ils nous ont appris ce que devait être le pharmacien de nos jours : plus que jamais, nous nous rendons compte de l'exactitude de leur jugement, de leur clairvoyance et de leur perspicacité.

L'expérience de cinq années de pratique nous a permis de constater que, désormais, le pharmacien doit de plus en plus se livrer aux recherches de laboratoire et aux analyses médicales applicables à la clinique.

La pharmacie, comme toutes les autres sciences, n'échappe pas à la grande loi de l'évolution ; elle doit profiter des enseignements et des découvertes faites en physique, en chimie, en biologie et en médecine pour enrichir sans cesse la thérapeutique, et marcher dans la voie du progrès, véritable triomphe de l'activité humaine..... Elle doit se modifier tous les jours, se mettant constamment à l'unisson des autres sciences. Le Codex 1908, en supprimant les vieux remèdes tombés en désuétude et en

les remplaçant par les préparations sérothérapiques, opothérapiques, les toxines et les vaccins d'origine microbienne, nous en donne un exemple éclatant. Le rôle du pharmacien ne doit donc plus seulement se borner à la préparation des drogues magistrales ou officinales plus ou moins longues, plus ou moins difficiles à exécuter, mais encore à la pratique des examens cliniques, des recherches de laboratoire dont les applications sont devenues de nos jours — depuis ces dernières années surtout — si précieuses et si nécessaires.

Que le praticien se souvienne que l'apport d'une notion de laboratoire aide puissamment le médecin à établir, à étayer, à confirmer ou à infirmer son diagnostic et lui permet à coup sûr — et bien avant les signes cliniques — de suivre l'évolution de la maladie (séro-diagnostic de Widal en particulier). De plus, il contribuerait ainsi efficacement à consolider et à resserrer les liens et les rapports si étroits qui devraient unir le médecin et le pharmacien en une symbiose vivante et féconde entre toutes et lutterait par là même contre le parasitisme et l'égoïsme méprisables et stériles, pour le plus grand bien de l'humanité souffrante.

Beaucoup de médicaments chimiques, produits de synthèse, préparés dans nos laboratoires, fruits de longues et patientes recherches, ont trompé nos illusions et nos espérances. La thérapeutique, depuis quelques années déjà, a déplacé son centre d'orientation; elle a de plus en plus recours, de nos jours, à la médication par les « simples », avec leurs « complexes colloïdaux », leurs propriétés merveilleuses « stabilisées et fixées » par les derniers procédés de perfectionnement. Elle a fait aussi de nouveau appel à quelques vieilles préparations galéniques que la sagacité de nos ancêtres avait intro-

duites dans les diverses pharmacopées et qui étaient tombées dans l'oubli dans la dernière partie du siècle dernier.

Elle a fait plus encore. Devenue plus rationnelle et moins empirique, elle compte aujourd'hui de plus en plus sur les remèdes et les moyens *purement naturels*. C'est alors que prirent naissance les médications les plus simples et les plus variées : opothérapie ; sérothérapie ; vaccinothérapie ; bactériothérapie ; antisepsie ; asepsie ; stérilisation ; désinfection ; électrothérapie ; radiothérapie ; radiumthérapie ; photothérapie ; héliothérapie ; psychothérapie ; climatothérapie ; massothérapie ; mécanothérapie (qui a pris un développement et une extension considérables du fait de la guerre) ; kinésithérapie ; aérothérapie ; pneumothérapie ; thermothérapie ; crymothérapie ; hydrothérapie ; balnéothérapie ; cures de repos et d'isolement ; régimes alimentaires ; hygiène, etc., d'où les médicaments — au sens propre du mot — sont presque totalement exclus.

Le pharmacien va-t-il être alors tôt ou tard condamné à disparaître ? Non ; mais son rôle va fatalement changer, pour suivre l'impulsion donnée par la médecine et les sciences expérimentales : « *De moins en moins d'ordonnances ; de plus en plus d'analyses* », voilà le dernier mot de la thérapeutique moderne. Qu'il ne s'étonne donc pas si le médecin lui demande une analyse bactériologique pour s'assurer de la présence ou de l'absence, chez son malade, de certains microbes pathogènes, de certains champignons ou protozoaires parasites, ou encore des analyses de sang, d'épanchements pathologiques des séreuses, de liquides kystiques, de liquide céphalo-rachidien, de pus, de crachats, de lait, de suc gastrique, de matières fécales, d'urines, de tumeurs, etc.

Puisque nous sommes en guerre, pourquoi ne dirions-nous pas deux mots du « laboratoire de pharmacie industrielle », *unique en France* jusqu'à présent, créé de toutes pièces, au prix de bien des difficultés par l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, sous l'initiative heureuse et sous la direction autorisée de MM. les professeurs Favrel et Girardet ?

Il a fallu malheureusement les grandes leçons de la guerre pour nous montrer que ce laboratoire, avec ses machines, ses moteurs, ses chaudières, ses appareils variés, répondait à un véritable besoin pour régénérer en France l'industrie chimique pharmaceutique accaparée en grande partie par nos ennemis d'outre-Rhin... Il est destiné à donner aux pharmaciens désireux d'entrer dans la carrière industrielle les « connaissances générales et spéciales propres à introduire dans l'industrie chimique les méthodes scientifiques actuelles, les derniers perfectionnements, les théories modernes, à améliorer les rendements industriels, à préparer de nouveaux produits, et à former sous leur direction un personnel d'élite intelligent et instruit... »

Aussi sommes-nous fier d'appartenir à l'École de Nancy !

Notre admiration va droit aussi à M. le Dr Bruntz, directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Nancy, qui préside aux destinées de notre belle profession et l'oriente avec activité et dévouement vers un brillant avenir.

Novembre 1917. L. J.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES EN BIBLIOGRAPHIE

N. B. — La bibliographie se trouve, en renvoi, au bas de chaque page; elle est numérotée en suivant l'ordre de l'article.

Chaque renvoi comprend :

1° Le nom de l'auteur;

2° Le titre du périodique en abrégé (ou celui de l'ouvrage correspondant);

3° La série ;

4° Le tome ;

5° La page;

6° L'année.

Les abréviations les plus employées sont les suivantes :

An. Ch.	*Annales de Chimie.* Paris.
An. Ch. Ph.	*Annales de Chimie et de Physique.* Paris.
An. Chem. Pharm. Lieb.	*Annalen der Chemie und Pharmacie,* von J. Liebig. Leipzig und Heidelberg.
An. Pharm.	*Annalen der Pharmacie.* Leipzig.
An. Ph. Chem. Pogg.	*Annalen der Physik und Chemie,* herausgegeben von J.C. Poggendorff. Leipzig.
An. Ph. Chem. Wiedm.	*Annalen der Physik und Chemie,* herausgegeben von G. Wiedemann. Leipzig.
Ar. der Pharm.	*Archive der Pharmacie.* Hanover und Halle.
Ber. chem. Gesell.	*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* Berlin.
B. Ph.	*Bulletin de Pharmacie,* par Parmentier. Cadet, etc. Paris.
B. Soc. ch.	*Bulletin de la Société chimique.* Paris.
Chem. Centr. Bl.	*Chemisches Central-Blatt.* Leipzig.
Chem. pharm. Centr. Bl.	*Chemisches pharmaceutisches Central-Blatt.* Leipzig.

Chem. Zeit.....	*Chemiker Zeitung*. Cœthen.
C. R......	*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. Paris.
J. Pharm. Ch......	*Journal de Pharmacie et Chimie*. Paris.
Mém. Ac. Sc......	*Mémoires de l'Académie des Sciences*. Paris.
Wagners Jahresb.....	*Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie*, herausgegeben von R. Wagner. Leipzig.
Z. anorg. Chem.....	*Zeitschrift für anorganische Chemie*, herausgegeben von Krüss. Hamburg.

Remarque. — Le poids moléculaire du cuivre a été pris = 63,5 (chiffre adopté par la dernière Commission internationale des poids atomiques).

INTRODUCTION

Les réactions utilisées en chimie analytique et en toxicologie pour caractériser et doser l'acide cyanhydrique et le cuivre sont fort nombreuses; toutes sont d'une sensibilité et d'une précision remarquables. Je me bornerai seulement à les rappeler ici très succinctement avant d'aborder mon sujet.

I — ACIDE CYANHYDRIQUE

A) **Réactions caractéristiques**

Les traités d'analyse et de toxicologie signalent, pour caractériser l'acide cyanhydrique libre et les cyanures alcalins, les principales réactions suivantes :

a) Réaction dite « du Bleu de Prusse » [permettant, d'après Ogier (1), de déceler dans un centimètre cube de liquide la présence de $0^{gr},000.02$ — soit deux centièmes de milligramme — d'acide cyanhydrique].

Cette sensibilité a été ramenée récemment à $0^{gr},001.08$

(1) J. Ogier, *Traité de Chimie toxicologique*, p. 170 (O. Doin, Paris, ann. 1899).

seulement de CAzH (1) (en se plaçant évidemment dans les mêmes conditions d'expérience).

b) Réaction du sulfocyanate ferrique permettant de caractériser et d'apprécier nettement $0^{gr},000.05$ (cinq centièmes de milligramme) d'acide cyanhydrique (1).

c) Méthode par précipitation du cyanure ou de l'acide cyanhydrique à l'état de cyanure d'argent (en l'absence d'acide chlorhydrique), puis calcination du cyanure d'argent avec formation d'argent métallique, de cyanogène et de paracyanogène.

d) Réaction de l'isopurpurate alcalin.

e) Réaction de Schœnbein au papier gaiac-sulfate de cuivre.

f) Réaction du nitroprussiate.

N. B. — Le cyanure de mercure fait exception; il ne donne ces réactions qu'après sa transformation en CAzH par l'hydrogène sulfuré, suivant la réaction suivante :

$$(CAz)^2Hg + H^2S = 2CAzH + HgS$$

B) **Procédés de dosage**

Les principaux procédés de dosage de l'acide cyanhydrique et des cyanures signalés dans les ouvrages sont les suivants :

A) Méthodes pondérales

1) Par pesée du cyanure d'argent après précipitation par le nitrate d'argent, en milieu nitrique et en l'absence de chlorures, bromures et iodures;

2) Par pesée de l'argent métallique après calcina-

(1) P. Lavialle et Varenne, *J. Pharm. Ch.*, 7e série, t. XII, p. 74, ann. 1915. « Note sur la caractérisation de l'acide cyanhydrique en toxicologie par la réaction du sulfocyanate ferrique. »

tion du cyanure d'argent obtenu comme précédemment.

B) Méthodes volumétriques

1) Procédé Buignet, adopté par le Codex 1884 pour le titrage de l'eau distillée de laurier-cerise, au sulfate de cuivre et à l'ammoniaque (formation d'un cyanure double de cuivre et d'ammonium);

2) Procédé Fordos et Gélis, basé sur l'action de l'iode sur l'acide cyanhydrique (formation d'iodure de cyanogène);

3) Procédé Liebig au nitrate d'argent (AzO^3 Ag N/10) (formation d'un cyanure double d'argent et de potassium);

4) Méthode cyano-argentimétrique de Denigès, adoptée par le Codex 1908, pour le dosage des cyanures et de l'eau distillée de laurier-cerise. C'est le procédé le plus employé actuellement (AzO^3Ag N/10, et ammoniaque avec l'iodure de potassium comme réactif indicateur). C'est une modification du procédé Liebig.

II — CUIVRE

A) Réactions caractéristiques

(Il ne s'agit ici que des sels cuivriques, les plus répandus.)

Les réactions les plus caractéristiques et les plus sensibles des sels de cuivre sont les suivantes :

a) Formation d'un précipité noir de sulfure de cuivre avec l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium. Cette réaction est extrêmement sensible, surtout avec l'hydrogène sulfuré, puisque l'on peut encore observer

ce précipité dans des liqueurs contenant un atome de cuivre dans 1.600 litres (1).

b) Formation d'un précipité bleu verdâtre, soluble dans un excès de réactif, avec l'ammoniaque, en donnant une belle coloration bleue très intense (bleu céleste). A l'aide de cette réaction, on peut arriver à déceler la présence de 1/15 de milligramme de cuivre dans un centimètre cube de solution.

c) Formation d'un précipité brun marron ou d'une coloration rose, suivant la concentration, avec le ferrocyanure de potassium. Cette coloration est encore visible dans des solutions renfermant 1/200.000 de cuivre. D'après Sabattier (2), elle permet de déceler la présence du cuivre dans des solutions renfermant un atome de ce métal dans 800 litres.

d) Précipitation du cuivre de ses solutions par les lames métalliques (fer, zinc, nickel, cobalt, cadmium, plomb, étain, bismuth). Cette réaction est particulièrement sensible en se servant d'une aiguille d'acier qui peut révéler la présence de 1/200.000 de cuivre déposé à l'état métallique sous forme de couche rouge brillant.

e) Réactif bromhydrique qui développe avec une goutte de sel cuivrique une coloration pourpre très brillante, lilas dans les liqueurs très diluées. Réaction encore sensible avec une seule goutte de solution renfermant 1/30.000 de cuivre. La dose de cuivre ainsi reconnue équivaut à $0^{mgr},001.5$ (3).

Cette coloration s'accentue encore par la chaleur (Très sensible et très caractéristique).

f) Coloration rouge sang, extrêmement intense avec une dissolution de pyrogallol à 2 % dans une solution saturée de sulfite de soude (4).

---

(1) P. Sabattier, *Bull. Soc. Ch.*, 3e série, t. II, p. 683, ann. 1894.
(2) P. Sabattier, *loc. cit.*
(3) P. Sabattier, *loc. cit.*; Denigès, *C. R.*, t. CVIII, p. 568, ann. 1889.
(4) Denigès, *Traité de Chimie analytique*, p. 120 (Maloine, Paris).

g) Réactif de Bach à la formaldoxime (chlorhydrate d'hydroxylamine et formol). Une trace infinitésimale d'un sel cuivrique y développe une coloration bleue violacée.

B) Procédés de dosage

Les principaux procédés de dosage utilisés actuellement sont les suivants :

A) Méthodes pondérales

1) *A l'état de cuivre métallique :*

a) Par électrolyse ;

b) Par précipitation à l'aide du zinc ou du cadmium, dans une capsule en platine, en milieu chlorhydrique ;

c) Par réduction des oxydes, carbonates, nitrates, au moyen de l'hydrogène naissant.

2) *A l'état de bioxyde de cuivre,* en précipitant le cuivre au moyen de la potasse, de la soude, ou même du carbonate de soude, à l'ébullition.

3) *A l'état de sulfure,* en faisant passer dans la solution cuivrique légèrement acide un courant d'hydrogène sulfuré.

4) *A l'état de sulfocyanure* (précipité blanc), par addition d'acide sulfureux ou hypophosphoreux, puis d'une dissolution de sulfocyanure de potassium en léger excès.

B) Méthodes volumétriques

1) Procédé Pelouze (au sulfure de sodium et ammoniaque) ;

2) Procédé Rupeau (à l'acide picrique et ammoniaque) ;

3) Procédé de Haen (à l'iodure de potassium) ;

4) Procédé Mulder-Weill (basé sur la réduction du bichlorure de cuivre par le protochlorure d'étain) ;

5) Procédé Parker-Fleck (au cyanure de potassium et à l'ammoniaque).

(A la solution ammoniacale cuivrique, on ajoute une liqueur titrée de cyanure de potassium jusqu'à décoloration.)

C) Méthodes colorimétriques

Au moyen de solutions types, de titre connu, de ferrocyanure de potassium ou de sulfate de cuivre ammoniacal, en comparant les teintes à l'œil nu ou en s'aidant du colorimètre de Dubosc.

(Méthodes peu précises, car les colorations ne sont pas toujours proportionnelles aux concentrations des liquides.)

En énumérant les différentes réactions caractéristiques des cyanures, j'ai volontairement laissé de côté celle au *cyanure de cuivre,* me proposant de l'étudier en détail dans la suite. Faisant allusion à cette réaction, Ogier (1) s'exprime ainsi :

« La réaction suivante est *assez sensible :* si, à une solution d'acide cyanhydrique, on ajoute un peu de sulfate de cuivre, puis un peu de soude, jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre commence à se précipiter, puis un très petit excès d'acide nitrique, on obtient un précipité blanc de cyanure de cuivre. »

Cette réaction est connue sous le nom de **Réaction de Lassaigne.**

Dans un autre traité de toxicologie elle est décrite avec un peu plus de détail et de précision :

« On ajoute à 1 centimètre cube de liquide distillé (c'est-à-dire de solution d'acide cyanhydrique) une ou deux gouttes de solution de sulfate cuivrique, puis

(1) Ogier, *loc. cit.*, p. 171.

assez de potasse ou de soude pour que l'oxyde de cuivre commence à se précipiter; on acidule de nouveau avec un peu d'acide sulfurique ou d'acide nitrique; on voit alors se former un précipité blanc de cyanure de cuivre. On a pu constater de cette manière jusqu'à $0^{gr},000.06$ (*six centièmes de milligramme*) d'acide cyanhydrique dans 1 centimètre cube de liquide distillé. »

J'ai été amené à contrôler cette sensibilité que j'ai reconnue être parfaitement exacte dans les conditions d'expérience décrites ci-dessus; mais à l'aide d'un artifice spécial, découlant chimiquement des différentes réactions qui se passent, je suis arrivé à reculer de beaucoup cette sensibilité déjà grande et à lui faire atteindre l'ordre de *deux millièmes de milligramme* par centimètre cube de liquide : $0^{gr},000.002$ (soit une sensibilité trente fois plus grande encore).

Aussi m'a-t-il paru intéressant d'étudier à fond cette *Réaction de Lassaigne,* afin de rechercher si, étant donnée sa très grande sensibilité, elle ne pourrait pas être mise à profit pour un nouveau procédé de dosage pondéral ou volumétrique de l'acide cyanhydrique, voire même du cuivre : c'est ce qui a fait l'objet de la première partie de ce travail.

La seconde partie a été consacrée à une autre réaction, parallèle à la première — une variante — en remplaçant la potasse ou la soude par l'ammoniaque. J'ai fait alors, somme toute, agir une solution de cyanure de potassium sur une solution de sulfate de cuivre ammoniacal (eau céleste), $SO^4Cu\,4AzH^3,H^2O$, préparée de telle sorte qu'elle ne contienne que la quantité d'ammoniaque *strictement* nécessaire pour redissoudre le précipité d'hydrate de cuivre primitivement formé (Dans cette réaction, je n'ai pas ajouté d'acide sulfurique ni d'acide nitrique). Au cours de ce travail, j'aurai l'occasion de montrer que la réaction

qui se passe là est toute différente de la première (*Réaction de Lassaigne*) contrairement à ce que l'on pourrait supposer.

Cette réaction est très sensible également (il y a formation d'un précipité bleu verdâtre cristallin), mais malheureusement, on ne peut pas en tirer tout le parti que l'on voudrait, en raison précisément de la solubilité de ce précipité dans l'ammoniaque libre qui prend naissance dans une réaction secondaire.

J'ai été tout naturellement aussi amené à rechercher si elle ne pourrait pas servir de base à un procédé de dosage volumétrique et pondéral de l'acide cyanhydrique et du cuivre.

Les recherches auxquelles je me suis livré m'ont conduit à modifier la méthode Parker-Fleck, préconisée par ces auteurs pour le dosage volumétrique du cuivre (méthode basée sur la décoloration d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal par addition d'une solution de cyanure de potassium). Cette méthode ne donnait jusqu'ici que des résultats approximatifs en raison de l'influence qu'exercent les sels ammoniacaux neutres (1).

Étant réversible, je l'ai appliquée également au dosage de l'acide cyanhydrique et des cyanures alcalins.

---

(1) R. Frésénius, *Traité d'Analyse chimique quantitative*, p. 283 et 968 (Savy, Paris, ann. 1879); H. Moissan, *Traité de Chimie minérale*, t. V, p. 110 (Masson, Paris, ann. 1906).

HISTORIQUE

L'étude des cyanures de cuivre est extrêmement complexe ; on a décrit un grand nombre de ces composés, et les résultats publiés pour quelques-uns d'entre eux sont peu concordants, principalement en ce qui concerne les cyanures cuproso-cupri-ammoniacaux (1).

On peut d'abord diviser l'étude des cyanures de cuivre en deux grandes classes :

(A) **Cyanure cuivreux ;**
(B) **Cyanure cuivrique.**

Une troisième classe peut être envisagée :

C) **Cyanures doubles,**

résultant de la combinaison des cyanures précédents entre eux, ou encore de la combinaison de l'un d'eux (ou même des deux) avec les cyanures alcalins ou les sels des métaux alcalins.

Le tableau suivant montre assez éloquemment le nombre et la variété de ces combinaisons, principalement en ce qui concerne celles avec l'ammoniaque.

[Dans cette liste, ne sont pas compris les cyanures

(1) H. Moissan, *loc. cit.*

doubles de cuivre et des métaux lourds : baryum, cadmium, chrome, cobalt, plomb, zinc, qui ont été également préparés et étudiés dans les laboratoires [1]. Je n'ai cité que les cyanures doubles de cuivre et des métaux alcalins, les seuls qui soient intéressants pour le travail qui va suivre.]

Je vais rappeler ici sommairement, à titre purement historique, les auteurs de travaux sur les cyanures doubles (de cuivre ou autres) depuis leur origine.

« En 1710, Diesbach prépara accidentellement un composé nouveau qui avait la propriété de précipiter les sels de fer en bleu et découvrit ainsi le « Bleu de « Prusse ». Macquer en 1752, Guyton de Morveau en 1772, Scheele en 1782, Berthollet en 1787, Giobert et Vestrumb en 1791, Curandau en 1800, Richter en 1801, Proust en 1806, Porrett en 1814, Gay-Lussac en 1815, Vauquelin en 1818, Berzélius en 1820, Robiquet en 1821 et 1830, furent les premiers chimistes dont les travaux ont le plus contribué à éclaircir la question des cyanures doubles [2]. »

Mais c'est surtout depuis une cinquantaine d'années que l'effort des chimistes, principalement en France et en Allemagne, s'est porté de préférence sur les cyanures doubles de cuivre :

Vauquelin [3], le premier en 1818, étudia les cyanures cuivroso-cuivriques, puis tour à tour Rammelsberg (1837-1838-1859), Meillet (1843), Balard (1844), Schmitt (1847), Monthiers [4] (1847), Wiedemann (1848), Dauber (1850), Wöhler (1851), Dufau (1853), Hilkenkamp (1856), Mills (1862), Lallemand (1864),

---

(1) H. Moissan, *loc. cit.*

(2) J.-H. Monthiers, *Des Cyanures doubles.* Thèse présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, 20 février 1847. *J. Pharm. Ch.*, t. XI, p. 255, ann. 1847.

(3) Vauquelin, *An. Ch. Ph.*, 2e série, t. IX, p. 120, ann. 1818.

(4) J.-H. Monthiers, *loc. cit.*

NOMENCLATURE

DES

CYANURES DE CUIVRE ET DES CYANURES DOUBLES DE CUIVRE

ET DES MÉTAUX ALCALINS

1	Cyanure cuivreux		Cu^2Cy^2.
2	Cyanure cuivrique		$CuCy^2$.
3	Cyanures cuivroso-cuivriques		$Cu^2Cy^2CuCy^2,H^2O$.
4	Id.		$Cu^2Cy^2CuCy^2,5H^2O$.
5	Id.		$2Cu^2Cy^2CuCy^2,H^2O$.
6	Cyanures doubles de cuivre et de potassium.		Cu^2Cy^2KCy,H^2O.
7	Id.	Sels cuivreux.	$Cu^2Cy^2 2KCy$.
8	Id.		$Cu^2Cy^2 6KCy$.
9	Id.	Sel cuivroso-cuivrique.	$Cu^2Cy^2CuCy^2 2KCy$.
10	Id.	Sel cuivrique	$CuCy^2 2KCy$.
11	Cyanure double de cuivre et de sodium		$Cu^2Cy^2 2NaCy$.
12	Cyanure double de cuivre et d'ammonium		$Cu^2Cy^2 2AzH^4Cy$.
13	Cyanure cupro-ammoniacal		$Cu^2Cy^2 2AzH^3$.
14	Cyanures cuproso-cupri-ammoniacaux		$Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3$.
15	Id.		$Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3,H^2O$.
16	Id.		$Cu^2Cy^2CuCy^2 3AzH^3$.
17	Id.		$Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$.
18	Id.		$Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$.
19	Id.		$2Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3,H^2O$.
20	Id.		$2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$.
21	Id.		$2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3,2H^2O$.
22	Id.		$2Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$.
23	Id.		$Cu^2Cy^2 2CuCy^2 2AzH^3,3H^2O$.
24	Cyanures cupri-ammoniacaux		$CuCy^3HO^3 2AzH^3,H^2O$.
25	Id.		$CuCy^3HO^3 2AzH^3$.
26	Cyanures de cuivre et d'ammonium ammoniacaux.		$Cu^2Cy^2AzH^4Cy 3AzH^3$.
27	Id.		$2Cu^2Cy^2AzH^4Cy 2AzH^3,3H^2O$.
28	Id.		$Cu^2Cy^2 2AzH^4Cy 2AzH^3,4H^2O$.

Schiff et de Becchi (1865-1866), Jacquemin (1885), Varet (1890), Fleurent (1891-1892-1893), Strauss (1895), Malmberg (1898), Vittenet (1899), et plus récemment Itsig (1902), Treadwell et Girsewale (1904), Brochet et Petit (1904), étudièrent les combinaisons des cyanures cuivreux et cuivrique avec les sels des métaux alcalins et en particulier avec l'ammoniaque.

De cette liste émergent surtout les noms de Balard, Dufau, Lallemand et principalement celui de Jacquemin, qui, étudiant l'action d'une solution très concentrée de sulfate de cuivre sur une dissolution saturée de cyanure de potassium, découvrit un procédé de préparation du cyanogène permettant d'obtenir ce gaz à l'état pur avec un rendement intégral (1).

Avant d'entrer définitivement dans mes recherches personnelles et d'aborder le sujet que je me suis proposé de traiter, il est indispensable de passer en revue les différents cyanures doubles de cuivre et des métaux alcalins qui, tous — à des titres différents — peuvent nous intéresser dans le cours du présent travail.

---

(1) Jacquemin, *B. Soc. Ch.*, 2e série, t. XLIII, p. 556, ann. 1885.

I — CYANURE CUIVREUX

$Cu^2Cy^2 = 179{,}28$

Composition centésimale : $\begin{cases} Cu = 70{,}95 \\ C = 13{,}38 \\ Az = 15{,}66 \end{cases}$

Formation

1° L'oxyde cuivreux, précipité et lavé, réagit avec dégagement de chaleur sur la solution aqueuse d'acide cyanhydrique en donnant ce sel (1);

2° La solution chlorhydrique de chlorure cuivreux traitée par l'acide cyanhydrique ou le cyanure de potassium le fournit sous forme de précipité blanc caséeux;

3° Il se produit encore quand on précipite par l'acide cyanhydrique en présence d'anhydride sulfureux une solution de chlorure cuivrique (Berzélius);

4° On chauffe au bain-marie, dans une cornue, 2 parties de sulfate cuivrique dissous dans 4 parties d'eau. On fait arriver par intermittence, au moyen d'un entonnoir à robinet, une dissolution concentrée de 1 partie de cyanure de potassium. Le cyanure cuivrique formé — très instable — se décompose en cyanogène et en cyanure cuivreux stable (2) (Jacquemin);

---

(1) Rammelsberg, *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. XLII, p. 124, ann. 1837.

(2) Jacquemin, *B. Soc. ch.*, 2e série, t. XLIII, p. 556, ann. 1885.

5° Dans une dissolution concentrée et bouillante de bromure cuivrique on verse une solution faible de cyanure de mercure (le bromure de cuivre étant toujours en excès). Il y a dégagement de cyanogène et formation de cyanure cuivreux (1);

6° On l'obtient en cristaux très brillants et irisés en décomposant avec précaution par une dose exacte d'acide sulfhydrique le cyanure double plombo-cuivreux $Cu^2Cy^2PbCy^2$, et en évaporant la liqueur filtrée (Wöhler) (2);

7° On chauffe en tube scellé à 180-185° pendant deux heures un mélange de :

Acétate neutre de cuivre.....	15 gr
Ammoniaque à 21° B.....	30 gr

Le liquide est décoloré et tient en suspension un mélange de paillettes très fines de cuivre métallique et de lamelles cristallines blanches opaques (cyanure cuivreux).

Le groupe cyanogène se forme par soudure de l'azote ammoniacal et du carbone acétique (3).

Propriétés du cyanure cuivreux

Poudre blanche ou cristaux clinorhombiques (4) très brillants, irisés, qui fondent au-dessous du rouge et se détruisent au rouge vif (5). Chauffés au rouge vif sur une lame de platine, ils laissent un dépôt brun-noir constitué en grande partie par de l'oxyde de cuivre,

(1) Varet, *C. R.*, t. CX, p. 147, ann. 1870.
(2) Wöhler, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. LXXVIII, p. 370, ann. 1851.
(3) Vittenet, *B. Soc. ch.*, 3e série, t. XXI, p. 261, ann. 1899.
(4) Dauber, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. LXXIV, p. 206, ann. 1850.
(5) Lallemand, *C. R.*, t. LVIII, p. 750, ann. 1864.

et aussi par un peu de cuivre métallique (1). Ce sel est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique dilué chaud, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, ou étendu à l'ébullition, d'où la potasse ou l'eau le reprécipitent. Il est plus facilement soluble dans l'acide nitrique en donnant une liqueur bleue (azotate de cuivre) avec dégagement d'oxyde azotique. Il est difficilement soluble dans l'ammoniaque ordinaire, plus soluble dans l'ammoniaque concentrée et bouillante, en donnant une dissolution incolore qui bleuit rapidement à l'air par oxydation. Il a la propriété de dégager de l'ammoniac par calcination avec de la chaux sodée (Az). Il se dissout à froid dans le carbonate d'ammoniaque, dans le succinate d'ammoniaque et à chaud dans le chlorhydrate, le sulfate, le nitrate d'ammoniaque, mais dans de très faibles proportions. Il jouit de la propriété de se dissoudre facilement dans les cyanures alcalins pour donner naissance à des cyanures doubles cristallisables.

Il peut également se combiner aux sels des métaux lourds (cyanures ou autres); on connaît en effet des cyanures doubles de cuivre et de baryum, de zinc, de cadmium et de cobalt.

---

(1) Vittenet, *loc. cit.*

II — CYANURE CUIVRIQUE

$CuCy^2 = 115,6$

C'est un précipité brun-jaune qui se produit quand on décompose le sulfate cuivrique par la dose *exacte* de cyanure de potassium, ou encore par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétate de cuivre [1]. Il se dissout dans un excès de cyanure de potassium en donnant un liquide incolore d'où le cuivre ne peut plus être précipité par H^2S (c'est un cyanure double cristallisable). Si l'on opère avec du sulfate de cuivre en solution concentrée, le cyanure cuivrique formé se décompose rapidement en cyanure cuivroso-cuivrique et même en cyanure cuivreux avec dégagement de cyanogène : c'est la réaction bien connue de Jacquemin [2].

$$SO^4Cu + 2\ CyK = CuCy^2 + SO^4K^2$$
$$2\ CuCy^2 = Cy^2 + Cu^2Cy^2$$

De toutes façons, même si le sulfate de cuivre n'est pas en solution concentrée, le cyanure cuivrique brun-jaune, d'abord formé, étant très instable, se transforme rapidement en cyanure cuivroso-cuivrique vert [3] de formule : $Cu^2Cy^2CuCy^2,5H^2O$, toujours avec dégagement de cyanogène.

---

(1) Pagenstecher, *N. J. Pharm., Trommsdorff*, t. III, p. 1 et 451.
(2) Jacquemin, *B. Soc. ch., loc. cit.*
(3) Wöhler, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. LXXVIII, p. 370, ann. 1851.

III — CYANURES CUIVROSO-CUIVRIQUES

A. — $Cu^2Cy^2CuCy^2, H^2O$
B. — $Cu^2Cy^2CuCy^2, 5H^2O$
C. — $2Cu^2Cy^2CuCy^2, H^2O$

Pendant longtemps, on avait considéré comme du cyanure cuivrique le précipité jaune obtenu en versant dans un sel de cuivre une dissolution soit de cyanure alcalin, soit d'acide cyanhydrique. C'est Balard, en 1845 (1), qui, le premier, annonça que dans cette réaction il y avait dégagement de cyanogène. Il fut amené à cette découverte « en entreprenant quelques recherches dans le but d'obtenir certaines combinaisons analogues au prussiate jaune et d'éclairer ainsi les chimistes sur la véritable constitution de ce composé ».

« Quand on traite, dit-il (1), l'oxyde de cuivre par de l'acide cyanhydrique ou qu'on précipite un sel de cuivre par une dissolution de cyanure de potassium, il y a formation d'un précipité jaune que l'on a cru jusqu'aujourd'hui être un cyanure d'une constitution correspondante à celle du bioxyde. J'ai constaté que dans cette réaction il y a élimination de cyanogène, en proportions variables, et que, selon les circonstances, à la recherche desquelles je suis encore, on obtenait tantôt du protocyanure blanc, tantôt le cyanure jaune, dont la constitution est intermédiaire

(1) Balard, *C. R.*, t. XIX, p. 909, ann. 1844.

entre celle du protocyanure et celle d'un cyanure correspondant au bioxyde ; celui-ci reste à découvrir. »

(Le cyanure jaune dont veut parler Balard, intermédiaire entre le cyanure cuivreux blanc et le cyanure cuivrique brun marron, est du *cyanure cuivroso-cuivrique* de formule : $2Cu^2Cy^2CuCy^2,H^2O$, étudié par Dufau en 1853.)

« Ce composé jaune de cyanure et de cuivre, continue Balard (1), est susceptible de se dissoudre aisément dans le cyanure de potassium ; mais cette dissolution s'effectue avec une nouvelle élimination de cyanogène, et l'on obtient ainsi un cyanure double anhydre, du cyanure de potassium et du cyanure cuivreux réunis équivalent à équivalent.

« Ce nouveau cyanure double formé s'obtient aussi directement quand on dissout à chaud du cyanure cuivreux dans du cyanure alcalin. »

Dufau, en 1853, reprit donc la question dans le but d'obtenir le cyanure cuivrique, et toujours sans succès (étant donné que ce corps est très instable) ; mais il a décrit les quelques combinaisons bien définies du cyanure cuivreux avec le cyanure cuivrique qui suivent :

A) $Cu^2Cy^2CuCy^2,H^2O$ (2). — Précipité vert cristallin, obtenu en versant dans une solution assez étendue d'un sel de cuivre une solution également étendue de cyanure de potassium ou d'acide cyanhydrique, de manière à laisser dans la liqueur un grand excès de sel de cuivre non décomposé.

On l'obtient également en faisant passer un courant d'acide cyanhydrique dans de l'hydrate de cuivre, tenu en suspension dans l'eau ; il se produit d'abord

(1) Balard, *C. R.*, t. XIX, p. 909, ann. 1844.
(2) Dufau, *C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853.

un précipité jaune qui passe rapidement au vert, en même temps qu'il se dégage une assez grande quantité de cyanogène.

Le précipité vert, ainsi obtenu, a l'aspect cristallin ; à 100°, il perd son eau, sans se décomposer; une température supérieure le transforme avec dégagement de cyanogène en cyanure cuivreux. Il se dissout très facilement dans le cyanure de potassium ; la liqueur incolore, ou légèrement bleuâtre, ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline à éclat nacré : c'est du cyanure cuproso-potassique qui se forme dans cette réaction avec élimination de cyanogène.

La potasse caustique transforme ce cyanure cuivroso-cuivrique en oxyde de cuivre et en cyanure cuproso-potassique.

Les acides le décomposent en cyanure cuivreux qui se précipite sous forme de poudre blanche, en même temps qu'il se produit le sel de cuivre correspondant et qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique.

L'ammoniaque le dissout très bien, en donnant une liqueur bleue qui laisse déposer par évaporation spontanée de belles aiguilles vertes de cyanure cuproso-cuprique-biammoniacal (Voir p. 32).

B) $Cu^2Cy^2.CuCy^2,5H^2O$. — Grains cristallins ou prismes brillants d'un vert jaunâtre obtenus en dissolvant l'hydrate de cuivre dans l'acide cyanhydrique (1), ou en ajoutant cet acide à une solution de sulfate cuivrique (2). Le cyanure cuivrique bien précipité par le cyanure de potassium dans les sels cuivriques froids se change peu à peu en cyanure cuivroso-cuivrique vert (Wöhler) (3).

---

(1) Vauquelin, *An. Ch. Ph.*, 2e série, t. IX, p. 120, ann. 1818.

(2) Pagenstecher, *N. J. Pharm. Trommsdorff*, t. III, p. 1 et 451.

(3) Wöhler, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. LXXVIII, p. 370, ann. 1851.

On peut également obtenir ce composé en précipitant les sels cuivriques par le cyanure double cuivroso-potassique $Cu^2Cy^2,2KCy$ (Rammelsberg) (1) (mêmes propriétés chimiques que le précédent).

C) $2Cu^2Cy^2CuCy^2,H^2O$. — Poudre d'un vert olive, amorphe, obtenue en précipitant un sel de cuivre par une dissolution assez concentrée de cyanure de potassium, employée en quantité suffisante pour précipiter la presque totalité du cuivre. On constate, comme dans les réactions précédentes, un abondant dégagement de cyanogène (2).

Tous ces trois cyanures cuivroso-cuivriques sont assez instables; soit spontanément, soit sous l'influence de la plus faible élévation de température, et surtout en présence d'un excès d'acide cyanhydrique, ils se transforment en cyanure cuivreux avec perte de cyanogène.

---

(1) Rammelsberg, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. XXVIII, p. 217, ann. 1838.
(2) Dufau, *loc. cit. C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853.

IV — CYANURES DOUBLES DE CUIVRE ET DE POTASSIUM

On en connaît cinq, que l'on peut diviser en trois classes :

A) *Ceux correspondant au cyanure cuivreux* Cu^2Cy^2 :

a) Cu^2Cy^2KCy,H^2O
b) $Cu^2Cy^2 2KCy$
c) $Cu^2Cy^2 6KCy$

B) *Celui correspondant au cyanure cuivroso-cuivrique* $Cu^2Cy^2\,CuCy^2$:

$$Cu^2Cy^2\,CuCy^2 2KCy$$

C) *Celui correspondant au cyanure cuivrique :*

$$CuCy^2 2KCy$$

A) Sels cuivreux

a) Cu^2Cy^2KCy,H^2O { Cu = 48,49 % ; CAz = 29,73 %

Il s'obtient aisément en ajoutant une solution concentrée de cyanure de potassium à une solution chaude saturée d'acétate de cuivre jusqu'à redissolution du précipité. Le sel pur se dépose par refroidissement en houppes de cristaux clinorhombiques, presque

insolubles dans l'eau froide, détruits par un excès d'eau chaude (1).

$$b)\ Cu^2Cy^2 2KCy \begin{cases} Cu = 41{,}06\ \% \\ CAz = 33{,}62\ \% \end{cases}$$

Lamelles ou aiguilles blanches obtenues par Rammelsberg (2); les solutions fournissent du sulfure cuivreux par l'hydrogène sulfuré (1). Ce cyanure cuivreux dipotassique a été aussi obtenu par Fleurent (3) dans les eaux mères de préparation de différents cyanures doubles de cuivre et d'ammonium ammoniacaux (Voir p. 39). Il se présentait alors sous forme de prismes orthorhombiques terminés par des pyramides tronquées. Ils sont insolubles dans l'eau froide (celle-ci les décompose partiellement), mais l'eau bouillante les résout en cyanure cuivreux et cyanure de potassium et en produits de décomposition de ce cyanure. Ils sont solubles dans l'ammoniaque qu'ils colorent en bleu, et décomposés par les acides avec formation de cyanure cuivreux qui précipite. Enfin, la chaleur les dédouble en cyanure de potassium et en cyanure cuivreux mélangé de cuivre réduit.

$$c)\ Cu^2Cy^2 6KCy \begin{cases} Cu = 22{,}34\ \% \\ CAz = 36{,}53\ \% \end{cases}$$

On l'obtient en faisant cristalliser le précédent dans le cyanure de potassium.

Il se forme aussi en attaquant le cuivre par le cyanure de potassium. Le cyanure de potassium jouit en

(1) Schiff et de Becchi, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. CXXXVIII, p. 35, ann. 1866; Treadwell et Girsewale, *Z. anorg. Chem.*, t. XXXVIII, p. 92, ann. 1904.

(2) Rammelsberg, *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. CVI, p. 491, ann. 1859.

(3) Fleurent, *C. R.*, t. CXVI, p. 190, ann. 1893.

effet de la propriété curieuse de dissoudre la plupart des métaux. Suivant la nature du métal, cette action peut se produire soit avec le sel fondu en présence de vapeur d'eau, soit avec la solution à la température ordinaire ou à celle de l'ébullition. Cette action peut aussi avoir lieu par électrolyse sous l'influence des courants alternatifs. Les expériences ont été faites par Brochet et Petit (1) en attaquant le cuivre par des solutions renfermant 4 molécules-grammes de cyanure de potassium par litre; on observe en même temps un dégagement d'hydrogène sensible suivant la réaction :

$$2Cu + 8KCy + 2H^2O = Cu^2Cy^2\,6KCy + 2\,KOH + H^2\uparrow$$

L'arrêt du dégagement gazeux marque la fin de l'opération. Le cyanure formé étant très soluble, la solution est concentrée autant que possible et refroidie rapidement. Le précipité cristallin essoré à la trompe est mis à cristalliser. Il se présente alors sous la forme de cristaux clinorhombiques, solubles dans l'eau et l'alcool. Les solutions concentrées ne sont pas précipitées par l'hydrogène sulfuré, mais les solutions diluées le sont partiellement (2).

B) **Sel cuivroso-cuivrique**

$$Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,2KCy \begin{cases} Cu = 44{,}90\ \% \\ CAz = 36{,}71\ \% \\ K = 18{,}35\ \% \end{cases}$$

---

(1) Brochet et Petit, *B. Soc. Ch.*, 3e série, t. XXXI, p. 1255, ann. 1904; 3e série, t. XXXI, p. 359, ann. 1904.

(2) Treadwell et Girsewale, *Z. anorg. Chem.*, t. XXXVIII, p. 92, ann. 1904; Rammelsberg, *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. CVI, p. 491, ann. 1859; Meillet, *J. Pharm. Ch.*, t. III, p. 443, ann. 1843; Monthiers, *J. Pharm. Ch.*, t. XI, p. 255, ann. 1847; Itsig, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXV, p. 106, ann. 1902.

Ces cristaux hexagonaux ont été obtenus par Strauss (1).

C) **Sel cuivrique**

$$CuCy^2 2KCy \begin{cases} Cu = 25{,}89\ \% \\ CAz = 42{,}34\ \% \end{cases}$$

Cristaux blancs, tricliniques, préparés en mélangeant une solution de sulfate cuivrique avec un excès de cyanure de potassium (2).

---

(1) Strauss, *Z. anorg. Chem.*, t. IX, p. 6, ann. 1895.
(2) Buignet, *N. J. Pharm.*, t. XXXV, p. 168.

V — CYANURE DOUBLE DE CUIVRE ET DE SODIUM

$Cu^2Cy^2 2NaCy$ (sel cuivreux).

Ce sont de petites aiguilles inaltérables à l'air (Meillet) (1).

(1) Meillet, *J. Pharm. Ch.*, t. III, p. 443, ann. 1843.

VI — CYANURE DOUBLE DE CUIVRE ET D'AMMONIUM

$Cu^2Cy^2 2AzH^4Cy$ (sel cuivreux).

On l'obtient en dissolvant le cyanure cuivreux dans le cyanure d'ammonium (1). Dufau lui donne le nom de « cyanure cuproso-ammonique » et l'obtient de la façon suivante : il fait passer un courant d'acide cyanhydrique dans de l'oxyde de cuivre tenu en suspension dans l'ammoniaque. Sous l'influence de l'acide cyanhydrique, l'excès d'oxyde de cuivre se dissout d'abord, puis on voit apparaître dans la liqueur de petites aiguilles vertes brillantes dont la quantité augmente rapidement. Ces aiguilles vertes brillantes sont constituées par du cyanure cuproso-cupri-ammoniacal (que nous étudierons au chapitre VIII, voir p. 32), ayant pour formule : $Cu^2Cy^2 CuCy^2 4AzH^3$. Si après la formation de ces aiguilles vertes on continue à faire passer de l'acide cyanhydrique, on voit d'abord les cristaux disparaître, la liqueur pâlir et devenir bientôt incolore. Par la concentration et par un refroidissement lent, elle laisse déposer de belles aiguilles prismatiques incolores de cyanure double de cuivre et d'ammonium $Cu^2Cy^2 2AzH^4Cy$ (correspondant au cyanure

(1) Monthiers, *J. Pharm. Ch.*, t. XI, p. 255, ann. 1847 ; Dufau, *C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853.

double de cuivre et de potassium $Cu^2Cy^2 2KCy$). Comme ce dernier, il est peu soluble dans l'eau, et comme lui se décompose par une longue ébullition dans ce liquide. Chauffé à 100°, il perd du cyanure d'ammonium; une température un peu supérieure suffit pour le transformer en cyanure cuivreux pur.

VII — CYANURE CUPRO-AMMONIACAL

$Cu^2Cy^2 2AzH^3$ (?) (sel cuivreux).

Il se forme à côté du sel bleu cuproso-cupri-ammoniacal $Cu^2Cy^2CuCy^2 4\,AzH^3$ quand on suit la méthode de Fleurent à 140-150° (Voir chapitre VIII), mais il se produit seul incolore à 160-170° (Malmberg) (1).

---

(1) Malmberg, *Ar. der. Pharm.*, t. CCXXXVI, p. 248, ann. 1898.

VIII

CYANURES CUPROSO-CUPRI-AMMONIACAUX

Ils sont très nombreux et très complexes; leur étude est encore obscure et les résultats publiés peu concordants; on en connaît *dix* de constitution voisine; ils peuvent être envisagés comme formés par une molécule d'un des trois cyanures cuivroso-cuivriques, à laquelle viennent se greffer 2, 3, 4, 6 molécules d'ammoniaque, avec ou sans eau de cristallisation.

1) $Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3$
2) $Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3, H^2O$
3) $Cu^2Cy^2CuCy^2 3AzH^3$
4) $Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$
5) $Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$
6) $2Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3, H^2O$
7) $2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$
8) $2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3, H^2O$
9) $2Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$
10) $Cu^2Cy^2 2CuCy^2 2AzH^3, 3H^2O$

1) $Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3$

C'est un corps violet obtenu par la décomposition partielle du sel triammoniacal : $Cu^2Cy^2CuCy^2 3AzH^3$ (Schmidt) (1) qui sera étudié au paragraphe 3.

---

(1) Schmidt, *An. Pharm.*, t. CCXXXVI, p. 246, ann. 1847.

2) $Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3, H^2O$

Étudié et préparé par Dufau (1). Nous avons vu précédemment qu'en précipitant un sel de cuivre par une solution de cyanure de potassium, on obtenait un précipité vert de cyanure cuivroso-cuivrique; si, dans la précipitation du sel cuivrique, on substitue le cyanure d'ammonium au cyanure de potassium, il se produit également un abondant dégagement de cyanogène, mais le précipité vert bleuâtre obtenu renferme toujours de l'*ammoniaque,* contrairement à ce que l'on pourrait prévoir (alors que dans la réaction au cyanure de potassium, le précipité ne renferme pas de potassium).

Composition centésimale
des cyanures cuproso-cupri-ammoniacaux
(*avec leur poids moléculaire*).

FORMULE	POIDS MOLÉCULAIRE	POUR 100			
		Cu	Cy	AzH^3	H^2O
1. — $Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3$.....	328,88	58,01	31,62	10,33	»
2. — $Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3, H^2O$..	346,88	55,00	29,98	9,80	5,18
3. — $Cu^2Cy^2CuCy^2 3AzH^3$.....	345,88	55,16	30,06	14,74	»
4. — $Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$.....	362,88	52,57	28,65	18,73	»
5. — $Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$.....	396,88	48,07	26,20	25,69	»
6. — $2Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3, H^2O$.	526,16	60,43	29,64	6,46	3,42
7. — $2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$.....	542,16	58,65	28,77	12,54	»
8. — $2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3, 2H^2O$	578,16	55,00	26,98	11,76	6,22
9. — $2Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$.....	576,16	55,19	27,07	17,70	»
10. — $Cu^2Cy^2 2CuCy^2 2AzH^3, 3H^2O$	498,48	51,03	31,29	6,81	10,83

(1) Dufau, *C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853.

L'analyse de ce précipité conduit à la formule suivante :

$$Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,2AzH^3,H^2O$$

Il se présente sous la forme d'une poudre vert bleuâtre, amorphe, légèrement soluble dans l'eau froide, qu'il colore faiblement en bleu. Bouilli dans ce liquide, il se transforme, avec dégagement d'ammoniaque, en cyanure double de cuivre et d'ammonium qui reste en dissolution et en cyanure cuivreux qui précipite.

Chauffé à 100°, il perd son eau et son ammoniaque; puis, à une température plus élevée, il se change complètement en cyanure cuivreux. (Le cyanure cuivreux, produit dans cette réaction et quelques autres analogues, présente une coloration brune plus ou moins foncée, qui, du reste, n'en altère pas la composition; il fournit en effet à l'analyse les mêmes chiffres que le cyanure cuivreux.)

Ce sel est inaltérable à l'air à la température ordinaire.

Dufau (*loc. cit.*) lui donne le nom de « cyanure cuproso-cupri-ammoniacal ».

3) $Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,3AzH^3$

Sel bleu cristallin, obtenu quand on ajoute à une solution concentrée d'oxyde cupri-ammoniacal du cyanure de potassium jusqu'à décoloration (1).

D'après Schmidt (2), un sel vert foncé de cette formule s'obtient en abandonnant à l'air une dissolution de sulfate cuivrique dans l'ammoniaque à 10 %, décolorée à peu près entièrement par du cyanure de potassium.

---

(1) Mills, *Wagners Jahresb.*, p. 545, ann. 1862.

(2) Schmidt, *Ar. Pharm.*, t. CCXXXVI, p. 246, ann. 1847.

4) $Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$

Le cyanure $Cu^2Cy^2CuCy^2 2AzH^3, H^2O$ (§ 2) se dissout très bien dans l'ammoniaque en donnant une liqueur bleu céleste, qui par évaporation spontanée laisse déposer de belles aiguilles vertes de formule $Cu^2Cy^2 CuCy^2 4AzH^3$

Un procédé plus pratique pour les obtenir est celui indiqué à l'article : « Cyanure double de cuivre et d'ammonium » (chap. VI) ; il suffit de faire passer un courant d'acide cyanhydrique dans de l'oxyde de cuivre tenu en suspension dans l'ammoniaque ; sous l'influence de l'acide cyanhydrique, l'excès de cuivre se dissout d'abord, puis on voit apparaître dans la liqueur de petites aiguilles vertes brillantes dont la quantité augmente rapidement ; on arrête alors l'opération, et, par refroidissement, la liqueur en laisse déposer une nouvelle quantité : c'est ce corps que Dufau appelait autrefois (1) « cyanure cuproso-cuprique-biammoniacal » (dans l'ancienne théorie des équivalents).

Somme toute, Dufau l'obtenait en évaporant les solutions ammoniacales du cyanure cuivroso-cuivrique $Cu^2Cy^2 CuCy^2$.

Un sel de cette formule a été préparé par Schmidt (2) en fixant de l'ammoniaque sur le sel tri-ammoniacal $Cu^2Cy^2 CuCy^2 3AzH^3$.

Malmberg (3) a décrit sous cette formule un sel *bleu* obtenu en chauffant sous pression au bain-marie avec de l'ammoniaque faible les sels ci-dessus (n^{os} 1, 2, 3) moins riches en ammoniaque.

Ce cyanure se présente sous forme de belles aiguilles prismatiques vertes à reflets métalliques ; il est inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau et présente

(1) Dufau, *C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853.
(2) Schmidt, *Ar. Pharm.*, t. CCXXXVI, p. 246, ann. 1847.
(3) Malmberg, *Ar. der Pharm.*, t. CCXXXVI, p. 248, ann. 1898.

les mêmes réactions que les cyanures cuivroso-cuivriques et que le cyanure $Cu^2Cy^2CuCy^2\,2AzH^3, H^2O$.

5) $Cu^2Cy^2CuCy^2\,6AzH^3$

Le cyanure précédent ($Cu^2Cy^2CuCy^2\,4AzH^3$) se dissout très bien dans l'ammoniaque. Lorsqu'on opère cette dissolution en maintenant toujours dans la liqueur un excès d'ammoniaque, au moyen d'un courant de ce gaz, celle-ci abandonne par refroidissement soit des aiguilles prismatiques, soit des paillettes cristallines d'un beau bleu (Dufau) (1); c'est le corps $Cu^2Cy^2CuCy^2\,6AzH^3$ que cet auteur appelait autrefois cyanure cuproso-cupri-triammoniacal (dans l'ancienne notion chimique). Abandonné à l'air, ce sel perd de l'ammoniaque et verdit très rapidement.

6) $2Cu^2Cy^2CuCy^2\,2AzH^3, H^2O$

Étudié par Monthiers (2) en 1847, qui l'a obtenu en faisant agir le cyanure double de cuivre et d'ammonium $Cu^2Cy^2\,2AzH^4Cy$ sur une solution de sulfate cuivrique. Aussitôt que les deux liqueurs sont en présence, le précipité apparaît. Jaune d'abord, il passe insensiblement au vert en même temps qu'il y a dégagement de cyanogène. Il dégage de l'ammoniaque sous l'influence des alcalis fixes et se décompose sous l'action des acides.

7) $2Cu^2Cy^2CuCy^2\,4AzH^3$

Feuillets bleus, brillants, préparés en faisant bouillir avec un mélange de dissolutions assez concentrées de

(1) Dufau, *loc. cit.*

(2) Monthiers, *J. Pharm. Ch.*, t. XI, p. 255, ann. 1847.

carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque le sel suivant (Hilkenkamp) (1) :

8) $2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3, 2H^2O$

Feuillets brillants rectangulaires verts, obtenus en ajoutant de l'acide cyanhydrique à une solution ammoniacale d'hydrate cuivrique, en faisant bouillir et en ajoutant une solution de sel cuivrique, tant que celle-ci est décolorée (2) (Hilkenkamp).

9) $2Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$

Ce sont des prismes d'un vert foncé obtenus par l'ébullition prolongée au contact de l'air d'une solution ammoniacale de cyanure cuivreux.

En effet, le cyanure cuivreux, insoluble dans l'eau, donne avec l'ammoniaque, quand la dissolution a lieu à l'abri de l'air, une solution incolore, laissant déposer de longues aiguilles blanches (3). On obtient encore le même sel en faisant bouillir le cyanure cuivreux avec l'ammoniaque dans une atmosphère privée d'oxygène.

A l'état sec, ce sel ne s'altère pas, mais imbibé d'eau ou d'ammoniaque il se colore bientôt en violet.

Si, au contraire, on fait bouillir le cyanure cuivreux avec l'ammoniaque au contact de l'air, l'oxygène est absorbé et la solution se colore rapidement en bleu; on laisse refroidir quand le liquide se couvre de cristaux. Par évaporation, on obtient de beaux prismes rectangulaires verts qui réfléchissent fortement la lumière : c'est le sel $2Cu^2Cy^2CuCy^2 6AzH^3$.

Il est insoluble dans l'eau.

---

(1) Hilkenkamp, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. XCI, p. 221, ann. 1856.

(2) Hilkenkamp, *loc. cit.*

(3) Schiff et de Becchi, *C. R.*, t. LX, p. 33, ann. 1865.

Ce n'est pas le seul sel qui se forme dans cette réaction. Selon Dufau (*loc. cit.*), il se formerait aussi le sel $Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,4AzH^3$.

10) $Cu^2Cy^2\,2CuCy^2\,2AzH^3,3H^2O$

Fleurent [1] l'a obtenu en faisant agir le cyanure de potassium sur le chlorure de cuivre ammoniacal. Il prépare une solution ammoniacale renfermant, pour 350 cm³, 21 gr de $CuCl^2$, $3^{gr},6$ AzH^4Cl et $27^{gr},6$ CyK. Cette solution introduite dans des tubes scellés à la lampe est maintenue pendant quatre ou cinq heures entre 140° et 150°, on l'abandonne ensuite au refroidissement. Dans ces conditions, il se forme un cyanure double de cuivre et d'ammonium ammoniacal :

$$2Cu^2Cy^2\,AzH^4Cy\,2AzH^3,\,3H^2O$$

et des lamelles vertes rectangulaires très stables dont la surface atteint parfois 1 cm²; c'est le corps en question : $Cu^2Cy^2\,2CuCy^2\,2AzH^3,\,3H^2O$.

Ces lamelles sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque d'où elles se déposent sans altération. Elles se décomposent au-dessus de 100°. Traitées par les acides étendus à froid, elles dégagent de l'acide cyanhydrique et laissent déposer du cyanure cuivreux.

Fleurent [2] lui donne le nom de « cyanure cuivreux-dicuivrique-diammoniacal ».

---

(1) Fleurent, *C. R.*, t. CXIV, p. 1060, ann. 1892.

(2) Fleurent, *loc. cit.*

IX – CYANURES CUPRI-AMMONIACAUX

Les cyanures cupri-ammoniacaux sont au nombre de deux :

A) $CuC^3Az^3HO^3 2AzH^3, H^2O$

Petits cristaux violets à peine solubles dans l'ammoniaque (Wöhler).

B) $CuC^3Az^3HO^3 2AzH^3$

Feuillet bruns (Wiedemann) (1).

(1) Wiedemann, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. LXVIII, p. 324, ann. 1848.

X — CYANURES DOUBLES DE CUIVRE ET D'AMMONIUM AMMONIACAUX

On en connaît trois :

1) $Cu^2Cy^2AzH^4Cy3AzH^3$
2) $2Cu^2Cy^2AzH^4Cy2AzH^3,3H^2O$
3) $Cu^2Cy^2 2AzH^4Cy2AzH^3,4H^2O$

On peut les considérer comme constitués par une ou deux molécules de cyanure cuivreux auxquelles viennent s'ajouter une ou deux molécules de cyanure d'ammonium, de l'ammoniaque et de l'eau.

1) $Cu^2Cy^2AzH^4Cy3AzH^3$

Il a été obtenu par Fleurent (1), en ajoutant à une solution refroidie de 15 gr de chlorure cuivrique dans l'ammoniaque en excès, d'abord 3 gr de chlorure d'ammonium, puis une solution de 22 gr de cyanure de potassium, et en chauffant à 125°-130° en tubes scellés, pendant trois heures. Dans ces conditions, la liqueur s'est presque décolorée; abandonnée à l'air, elle perd lentement son ammoniaque et laisse déposer des cristaux incolores qui s'altèrent rapidement; mais il n'en n'est plus de même si, à l'ouverture des tubes, on traite la solution par l'acide acétique étendu jusqu'à formation d'un léger trouble : elle laisse alors déposer,

(1) Fleurent, *C. R.*, t. CXIII, p. 1045, ann. 1891.

après filtration, des lamelles hexagonales incolores qui répondent à la formule $Cu^2Cy^2AzH^4Cy3AzH^3$.

Ce cyanure double est stable; dissous dans l'ammoniaque, la solution obtenue se colore en bleu clair. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante sans subir d'altération.

Au-dessus de 100°, il perd de l'ammoniaque, du cyanure d'ammonium qui se sublime et il reste du cyanure cuivreux.

Traité par l'acide nitrique ou l'acide sulfurique étendus, il donne du cyanure cuivreux et dégage de l'acide cyanhydrique.

2) $2Cu^2Cy^2AzH^4Cy2AzH^3,3H^2O$

Même préparation que pour obtenir le cyanure cuproso-cupri-ammoniacal : $Cu^2Cy^2\,2CuCy^2\,2AzH^3,3H^2O$ (p. 35, § 10) (1).

Dans la réaction, il se forme de longues aiguilles bleues groupées en petites houppes qui se déposent les premières, ayant pour formule :

$$2Cu^2Cy^2AzH^4Cy\,2AzH^3,\;3H^2O$$

Elles sont peu stables et perdent rapidement leur ammoniaque.

La liqueur, séparée de ces aiguilles bleues de cyanure double de cuivre et d'ammonium ammoniacal, abandonnée à l'air et perdant son ammoniaque, donne de belles lamelles vertes rectangulaires très stables, ayant pour formule $Cu^2Cy^2\,2CuCy^2\,2AzH^3,3H^2O$.

Fleurent appelle ce sel cristallisé sous forme de houppes d'aiguilles bleues « cyanure ammoniaco-dicuivreux-diammoniacal ».

---

(1) Fleurent, *C. R.*, t. CXIV, p. 1060, ann. 1892.

3) $Cu^2Cy^2 2AzH^4Cy 2AzH^3, 4H^2O$

Ce sel a été également obtenu dans la préparation du cyanure cuproso-cupri-ammoniacal :

$$Cu^2Cy^2\ 2CuCy^2\ 2AzH^3,\ 3H^2O\ (^1)$$

(Voir p. 35).

Immédiatement après le dépôt des cristaux verts mentionnés ci-dessus, on voit se former dans les eaux mères de grandes paillettes à reflet micacé ; puis, quand, par l'évaporation spontanée, le volume de cette liqueur a diminué de moitié, il se dépose en même temps des cristaux nettement différenciés des premiers par leur forme prismatique, qui acquièrent souvent le poids de plusieurs décigrammes.

Les paillettes micacées qui nous intéressent ici ont pour formule précisément $Cu^2Cy^2\ 2AzH^4Cy\ 2AzH^3, 4H^2O$.

(Les cristaux prismatiques sont formés par du cyanure cuivreux dipotassique, cyanure double de cuivre et de potassium, de formule $Cu^2Cy^2\ 2KCy$.)

Insolubles dans l'eau froide, ces lamelles sont décomposées par l'eau bouillante avec dégagement d'ammoniaque et dépôt de cyanure cuivreux. Elles sont solubles dans l'ammoniaque, et la solution obtenue se colore rapidement en bleu. Les acides en dégagent de l'acide cyanhydrique avec formation de cyanure cuivreux. Enfin, soumises à l'action de la chaleur, ces lamelles se décomposent en eau, ammoniaque et cyanure d'ammonium qui se sublime. Il reste finalement du cyanure cuivreux mélangé de cuivre réduit.

(1) Fleurent, *C. R.*, t. CXVI, p. 190, ann. 1893.

CONSIDÉRATIONS GENÉRALES SUR LES CYANURES DOUBLES DE CUIVRE ET DES MÉTAUX ALCALINS

Dans une étude détaillée sur les cyanures doubles, Meillet [1] écrivait en 1843 : « La manière toute particulière dont se comporte le cyanogène vis-à-vis du fer, en donnant des sels doubles cristallisables et très stables, devait faire soupçonner que ce n'est pas seulement avec le fer que ce *métalloïde si puissant* pourrait se combiner. » De fait, il prépara plusieurs cyanures doubles, analogues au ferro-cyanure de potassium, entre autres un cyanure double de cuivre et de potassium qu'il appela « cupro-cyanure ».

A peu près à la même époque, plusieurs autres chimistes se sont occupés de cette importante question des cyanures doubles. Parmi eux, il faut citer le chimiste allemand L. Gmelin et après lui Itner et les Anglais Rodgers qui, tour à tour, vers 1840, préparèrent l'auro-cyanure de potassium (cyanure double d'or et de potassium), le platino-cyanure de potassium (cyanure double de platine et de potassium), les cyanures doubles de cuivre et de potassium, de sodium, d'ammonium, etc. Mais leur étude était loin

(1) Meillet, *J. Pharm. Ch.*, t. III, p. 443, ann. 1843.

d'être complète, si bien que, en 1847, Monthiers (1) écrivait : « Le protocyanure de fer peut se combiner avec le cyanure de potassium dans la théorie dualiste et donner un cyanure double cristallisable; le fer n'est pas le seul métal qui jouisse de cette propriété : on a signalé des platino-cyanures, des argento-cyanures, des cupro-cyanures et autres... *Les chimistes se sont en général fort peu occupés de ces différentes classes de sels; il y a tout lieu de croire pourtant qu'elles présenteraient autant d'intérêt que la série des ferro-cyanures.* »

Lui-même, Monthiers, après avoir préparé, par un procédé spécial, à l'état pur, le cyanure double de cuivre et de potassium $Cu^2Cy^2\,2KCy$ et le cyanure cuproso-cupri-ammoniacal $2Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,2AzH^3,H^2O$, terminait son travail en déclarant qu'il ne connaissait pas exactement les réactions complexes qui se passaient dans la formation de ces différents cyanures : « Telles sont, disait-il, les considérations que j'avais à présenter sur les cupro-cyanures. Je regrette que le temps et les circonstances ne m'aient pas permis de pousser plus loin des recherches qui auraient pu offrir de l'intérêt. Je regrette surtout de ne pouvoir donner ici l'analyse et les propriétés d'un corps nouveau obtenu dans une des réactions que j'ai indiquées et qui, selon toutes les apparences, se rapproche de la composition des alcalis azotés.

« Si, un jour, je parviens à le produire plus abondamment, je me réserve de le faire connaître. »

Depuis, Monthiers n'a rien fait paraître à se sujet; nous verrons au cours de ce travail (IIe partie) de quel corps il voulait probablement parler qui, il est vrai, se forme en très faibles quantités dans une réaction secondaire, mais que j'ai cependant pu identifier et doser.

---

(1) Monthiers, *J. Pharm. Ch.*, t. XI, p. 249, ann. 1847.

Avant d'aborder définitivement mon sujet, il me paraît nécessaire de résumer ici les propriétés générales des cyanures doubles de cuivre que je viens de passer rapidement en revue, considérations indispensables pour se rendre compte s'il est exact ou non de les assimiler aux ferro-cyanures et de leur donner le nom de « cupro-cyanures », pour rappeler leur similitude de constitution avec eux.

Les cyanures doubles de cuivre présentent, en effet, quelques analogies avec les ferro-cyanures : le cuivre y est insensible aux réactifs habituels comme l'est le fer; il faut détruire le composé, disloquer entièrement la molécule, la diviser en ses éléments constituants au moyen d'un acide pour en découvrir la présence.

De même que le ferro-cyanure de potassium, le cyanure double de cuivre et de potassium précipite encore les solutions métalliques : le cuivre l'est en vert (cyanure cuivroso-cuivrique), le fer en jaune rouille, les sels mercuriques en blanc, les sels d'argent en gris bleuâtre. (Dans ces composés nouveaux, le potassium est remplacé par le métal correspondant.)

Le cyanogène, comme dans le ferro-cyanure, n'est pas précipité par le nitrate d'argent sous forme de précipité blanc caillebotté de cyanure d'argent. Pour obtenir ce précipité d'AgCy, il faut également au préalable traiter le cyanure double de cuivre par un acide pour le décomposer en ses éléments constituants.

Les cyanures doubles de cuivre ne donnent pas non plus la réaction du « Bleu de Prusse » (avec le sulfate ferroso-ferrique, la potasse et l'acide chlorhydrique).

Les propriétés du groupement Cy sont donc en quelque sorte voilées.

L'ammoniaque, elle aussi, qui entre en combinaison dans certains cyanures sous des formes si variées et parfois si complexes, voit ses propriétés et ses carac-

tères analytiques disparaître : elle est alors sans action sur le Réactif de Nessler.

J'ai eu, à ce sujet, l'occasion de remarquer qu'un sel ammoniacal *quelconque*, additionné de cyanure de potassium, perd sa propriété de réagir sur le Réactif de Nessler. C'est une particularité curieuse de l'influence qu'exerce le cyanure de potassium sur l'ammoniaque, et qui mérite d'être signalée.

Malgré ces grandes analogies — qui ne sont qu'apparentes — il ne faut pas se presser de conclure que les cyanures doubles de cuivre ont une constitution analogue et calquée sur celle des ferro-cyanures, et les considérer comme des « cuprocyanures » ou « cyano-cuivrures » alcalins. En effet, dans la série du fer, les cyanures s'unissent entre eux pour donner des sels doubles *très stables* qu'il ne faut pas comparer à des sels doubles ordinaires ; l'union du fer et du cyanogène y est si intime qu'ils doivent être considérés comme les sels d'un véritable radical : le ferro ou le ferricyanogène. Cela n'a pas lieu dans les cyanures doubles de cuivre : les acides les plus faibles les décomposent en cyanure cuivreux qui se précipite, et en acide cyanhydrique dont une partie se dégage et dont l'autre reste en solution dans le liquide.

D'une façon générale, les cyanures doubles de cuivre répondent à la formule type : Cu^2Cy^2, 2MCy (M étant un métal monovalent).

Exemples :

$Cu^2Cy^2\,2KCy$
$Cu^2Cy^2\,2NaCy$
$Cu^2Cy^2\,2AzH^4Cy$

Ils cristallisent alors dans le même système : prismes droits à base rectangulaire, plus ou moins modifiés suivant le degré de pureté de la dissolution au sein de laquelle ils se sont formés.

D'une façon générale, les cyanures alcalins font la double décomposition avec les sels cuivriques, en donnant lieu à un dégagement de cyanogène et à la précipitation de cyanure cuivreux; mais la réaction se complique du fait :

1) De l'instabilité du cyanure cuivrique qui prend naissance ;

2) De la faible solubilité des combinaisons que le cyanure cuivreux peut former en s'unissant aux cyanures alcalins.

Les réactions qui se passent là sont donc soumises à ses questions de concentration et de proportions relatives (formation de cyanures cuivroso-cuivriques, de cyanures doubles de cuivre et de potassium, etc.).

« En somme, on voit que la double décomposition des cyanures alcalins et des sels de bioxyde de cuivre neutres donne des *mélanges très complexes qu'on a pu confondre jusqu'à ce jour avec les véritables cyanures de cuivre* (1). »

(1) Lallemand, *C. R.*, t. LVIII, p. 750, ann. 1864.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE
DE LA « RÉACTION DE LASSAIGNE »

Réaction de Lassaigne telle qu'elle est décrite dans les traités de toxicologie

« On ajoute à 1 cm³ de liquide distillé (c'est-à-dire de solution d'acide cyanhydrique) une ou deux gouttes de solution de sulfate cuivrique, puis assez de potasse ou de soude pour que l'oxyde de cuivre commence à se précipiter; on acidule ensuite avec un peu d'acide sulfurique ou d'acide nitrique : on voit alors se former un précipité blanc de cyanure de cuivre. On a pu constater, de cette manière, $0^{gr},000.06$ (six centièmes de milligramme) d'acide cyanhydrique dans 1 cm³ de liquide distillé. »

Remarque. — Dans tout ce travail et pour toutes les analyses qui vont suivre, j'ai substitué, à la solution d'acide cyanhydrique, une solution titrée de cyanure de potassium.

Pour expliquer le mécanisme de cette réaction, il convient de se reporter au chapitre des cyanures cuivroso-cuivriques traité précédemment (Voir p. 17). Nous avons vu qu'en faisant réagir le cyanure de po-

tassium sur une solution de sulfate de cuivre, on pouvait obtenir trois cyanures cuivroso-cuivriques différents :

A) $Cu^2Cy^2CuCy^2, H^2O$
B) $Cu^2Cy^2CuCy^2, 5H^2O$
C) $2Cu^2Cy^2CuCy^2, H^2O$

suivant la concentration et les proportions relatives des sels en présence.

1) Si l'on verse quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre dans une solution renfermant des traces de cyanure de potassium, il ne se produit rien apparemment. On remarque simplement la formation d'un précipité bleuâtre d'hydrate de cuivre sous l'influence d'un léger excès de potasse ou de soude. L'acide sulfurique dilué, en réagissant sur le liquide, l'éclaircit, en laissant toutefois subsister un louche blanchâtre, une légère opalescence, plus apparente en se plaçant sur un fond noir, encore visible, selon l'auteur, avec une quantité de cyanure de potassium correspondant à $0^{gr},000.06$ d'acide cyanhydrique.

2) Si la solution de cyanure de potassium est plus concentrée, l'addition de sulfate de cuivre y détermine la formation d'un précipité jaune verdâtre, soluble dans un grand excès de réactif. Sous l'influence de la potasse ou de la soude, il se forme autour de ce précipité de cyanure cuivroso-cuivrique des grumeaux bleus d'hydrate de cuivre (un excès d'alcali dissoudrait le précipité en question en le transformant en oxyde de cuivre et cyanure cuproso-potassique) [1]. Si l'on vient à ajouter de l'acide sulfurique dilué à 1/5, jusqu'à réaction acide, il se forme un précipité abondant, volumineux, blanc, caséeux de cyanure cuivreux.

(1) Dufau, *C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853.

Dans la première phase de la réaction, il se dégage un gaz d'odeur vive et pénétrante, rappelant les amandes amères : c'est du *cyanogène*. Dans la seconde phase de la réaction, l'acide sulfurique décompose le cyanure cuivroso-cuivrique pour donner du cyanure cuivreux qui se précipite, et de l'acide cyanhydrique dont une partie reste en solution et dont l'autre se dégage, en même temps qu'il se reforme du sulfate de cuivre (1).

3) Si la solution de cyanure de potassium est très concentrée par rapport à celle de sulfate de cuivre, le précipité jaune verdâtre de cyanure cuivroso-cuivrique, très soluble dans le cyanure de potassium, s'y dissout au fur et à mesure de sa formation. Il faut avoir soin de verser une nouvelle quantité de sulfate de cuivre et on retombe dans la deuxième catégorie envisagée précédemment : le précipité apparaît alors d'une façon stable et permanente.

Pour se mettre dans les conditions les plus favorables à la réaction, il faut donc faire en sorte qu'il y ait un excès de cuivre pour pouvoir précipiter tout le cyanure mis en expérience.

J'ai souvent opéré d'une manière un peu différente — que je trouve plus rationnelle — en intervertissant l'ordre de la réaction :

« Traiter 1 cm^3 de solution de sulfate cuivrique par la quantité de potasse ou de soude suffisante pour que l'oxyde de cuivre commence à se précipiter ; ajouter alors seulement quelques gouttes de cyanure de potassium, puis l'acide sulfurique dilué. »

---

(1) Dufau, *C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853.

Tout se passe comme dans la Réaction de Lassaigne : on obtient finalement un précipité blanc caséeux ou un louche, suivant la quantité de cyanure mise en expérience. La sensibilité du procédé n'a pas varié ; mais cette méthode offre l'avantage d'opérer sur quelques gouttes seulement d'une solution de cyanure.

Bien entendu, ces deux réactions ne s'appliquent qu'aux recherches qualitatives des cyanures et pas à celles du cuivre.

Analyse du précipité blanc formé dans la Réaction de Lassaigne

J'ai préparé une assez grande quantité de cyanure blanc qui se précipite dans la Réaction de Lassaigne, en me conformant exactement à la technique indiquée par l'auteur.

J'ai opéré sur des solutions de sulfate de cuivre chimiquement pur renfermant 10 % de So^4Cu, $5H^2O$, et sur des solutions de cyanure de potassium chimiquement pur également, renfermant 5 % KCy. La solution de potasse ou de soude utilisée était à 10 % et l'acide pur dilué à 1/5.

Le précipité blanc caseux obtenu a été recueilli sur un filtre sans plis et lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum. Il a été ensuite essoré sur des plaques poreuses puis desséché à l'étuve à 45°-50°.

Une partie de ce précipité a servi au dosage du cuivre, une autre partie au dosage de l'acide cyanhydrique ; une dernière portion enfin m'a servi à étudier les propriétés physiques et chimiques particulières à ce sel de cuivre.

A) Dosage du cuivre

J'ai d'abord essayé de doser le cuivre à l'état de bioxyde par calcination du sel au rouge-vif dans une capsule de quartz. Ce procédé, simple en apparence, m'a donné de médiocres résultats, des chiffres très variables et très différents : j'avais toujours, en effet, une quantité plus ou moins grande d'oxyde cuivrique mélangée à du cuivre métallique. Il m'a fallu l'abandonner.

J'ai alors essayé de précipiter le cuivre de sa solution par la potasse ou la soude; mais il s'agissait avant tout de trouver à ce cyanure de cuivre un dissolvant approprié. J'ai éprouvé à ce sujet quelques difficultés : en effet, il est absolument insoluble dans l'eau, très difficilement soluble dans l'acide sulfurique pur ou dilué même à chaud (la solution était très faiblement colorée en bleu, caractéristique des sels cuivriques, — So^4Cu —, car le cyanure avait été à peine attaqué).

J'aurais pu avoir recours à l'ammoniaque comme dissolvant (puisque l'oxyde de cuivre peut aussi être précipité d'une solution ammoniacale par la potasse ou la soude), mais le cyanure en question s'y dissout très lentement et en très faible quantité, de sorte qu'il m'aurait fallu en employer des quantités considérables. La solution obtenue est incolore, mais elle ne tarde pas à bleuir au contact de l'air.

Le sel à analyser est assez soluble dans le cyanure de potassium et dans les cyanures alcalins en général pour donner des sels doubles cristallisables, mais la dissolution obtenue ne précipite plus par la potasse ni par la soude. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les propriétés du cuivre sont masquées.

J'ai ensuite essayé l'action de l'acide chlorhydrique à chaud. Le sel s'y est dissous, mais, contrairement à

ce que l'on aurait pu supposer, il ne s'est pas dégagé d'acide cyanhydrique, facilement reconnaissable à son odeur caractéristique. La solution s'est foncée peu à peu pour devenir finalement brun verdâtre. Je l'ai évaporée au bain-marie, repris le résidu par l'eau distillée, puis traité par la potasse à la température de l'ébullition. *Il ne s'est pas précipité d'hydrate de cuivre,* mais un sel blanc qui n'était autre chose que le sel dont j'étais parti : il n'y avait pas eu à proprement parler de combinaison, mais une simple dissolution détruite par la potasse et même par l'eau.

C'est l'acide nitrique qui m'a donné les meilleurs résultats et que j'ai toujours employé avec succès dans les dosages de cuivre qui vont suivre.

Si l'on traite le cyanure de cuivre à analyser par de l'acide nitrique pur ou légèrement étendu, et à chaud, il se dégage immédiatement de l'oxyde azotique qui, au contact de l'oxygène de l'air, donne des vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote. Tout le cuivre du cyanure est ainsi transformé en azotate de cuivre qui colore la liqueur en bleu, en même temps qu'il se dégage des quantités appréciables d'acide cyanhydrique, reconnaissable à son odeur caractéristique. Il ne reste plus alors qu'à précipiter le cuivre de sa solution par la potasse ou la soude, à la température de l'ébullition, suivant le procédé classique.

$0^{gr},50$ de sel, exactement pesés, ont été traités à une douce chaleur par la quantité d'acide nitrique dilué nécessaire pour les décomposer. La solution a été ensuite évaporée au bain-marie, le résidu repris par l'eau distillée, de nouveau évaporé et repris par l'eau à plusieurs reprises différentes. Finalement, le volume a été amené à 100 cm^3.

50 cm^3 de cette solution (correspondant à $0^{gr},25$ de sel) ont été portés à une température voisine de l'ébullition dans une grande capsule en porcelaine, puis

additionnés d'une solution étendue de soude jusqu'à précipitation complète, en évitant toutefois un excès de réactif. Après avoir maintenu l'ébullition pendant dix minutes environ, la solution a été abandonnée au refroidissement; le précipité noir d'oxyde de cuivre s'est alors déposé lentement. Après décantation et lavages prolongés à l'eau distillée pour le débarrasser de l'excès de soude qu'il pourrait contenir, il a été jeté sur un filtre sans plis et lavé plusieurs fois à l'eau chaude. Il a été ensuite porté à l'étuve à 100° pour le dessécher entièrement, puis calciné dans une capsule en quartz suivant les méthodes habituelles, en ayant soin d'oxyder avec quelques gouttes d'acide nitrique le cuivre qui aurait été réduit.

Finalement, il a été pesé après avoir été refroidi sous le dessiccateur à acide sulfurique.

Le poids d'oxyde de cuivre trouvé a été de $0^{gr},222$.

50 cm^3 solution $= 0^{gr},25$ cyanure de cuivre $= 0,222$ CuO.

1 gr cyanure de cuivre $= 0,222 \times 4 = 0,888$ CuO.

Soit $0,888 \times 0,798.7 = 0^{gr},709.2$ Cu.

100 gr cyanure $= 70^{gr},92$ Cu.

Le cyanure de cuivre soumis à l'analyse renfermait donc $70^{gr},92$ °/₀ de cuivre.

(Les 50 autres centimètres cubes de solution cuprique ont servi à contrôler les résultats de cette analyse qui ont été trouvés parfaitement concordants.)

(Tous les détails donnés précédemment ont leur importance, car, si tout l'acide nitrique n'est pas entièrement éliminé par plusieurs lavages et évaporations successives, sous l'influence de la potasse ou de la soude, il peut se reformer une petite quantité de cyanure de cuivre qui fausserait le dosage : son poids

moléculaire étant plus élevé que celui du bioxyde de cuivre, les résultats trouvés seraient trop forts ; cela m'est arrivé plusieurs fois, me donnant un écart, par excès, de 3 à 4 % environ.)

B) Dosage de l'acide cyanhydrique

L'acide cyanhydrique contenu dans le cyanure de cuivre a été dosé par pesée directe de l'argent métallique provenant de la calcination du cyanure d'argent (obtenu par l'action successive de l'acide nitrique et du nitrate d'argent sur le sel à analyser).

1 gr de cyanure, exactement pesé, a été traité par la quantité d'acide nitrique dilué nécessaire pour le décomposer (comme précédemment pour le dosage du cuivre); mais, pour éviter les pertes en acide cyanhydrique libre qui se dégage, il a fallu employer le dispositif suivant :

Le sel a été introduit dans une large éprouvette fermant hermétiquement par un bon bouchon de caoutchouc. A l'intérieur de cette éprouvette se trouvait placé debout un tube à essai renfermant une solution de nitrate d'argent de titre tel qu'après la réaction il en reste un excès non décomposé.

Quand tout fut prêt, j'ai versé rapidement, à l'aide d'un entonnoir, l'acide nitrique dilué entre le tube à essai et les parois de l'éprouvette ; j'ai fermé immédiatement après l'éprouvette avec le bouchon de caoutchouc pour éviter toute perte en acide cyanhydrique.

Les réactions décrites au paragraphe précédent se sont produites : attaque assez violente du cyanure par l'acide, formation de peroxyde d'azote, de nitrate de cuivre et d'acide cyanhydrique dont une partie reste

en dissolution dans le liquide et dont l'autre est à l'état gazeux à l'intérieur de l'éprouvette.

Quand tout le cyanure fut entièrement décomposé, l'éprouvette fut retournée bout pour bout plusieurs fois de suite. L'acide cyanhydrique entrant en contact avec le nitrate d'argent le transforma en un précipité blanc caillebotté de cyanure d'argent. Quelques heures seulement après, le précipité d'AgCy fut recueilli sur un filtre sans plis, en vérifiant à l'aide d'une solution de chlorure alcalin que le liquide filtrant renfermait un excès de nitrate d'argent non décomposé.

Le précipité, lavé abondamment à l'eau distillée pour le débarrasser de l'excès d'acide nitrique, fut ensuite porté à l'étuve à 100°; après dessiccation, je l'ai détaché du filtre, incinéré le filtre dans une capsule en quartz tarée, réuni le précipité aux cendres formées et l'ai calciné ensuite au rouge-vif, en évitant avec soin les projections. Dans ces conditions, il s'est formé de l'argent métallique, du cyanogène et du paracyanogène.

Poids de l'argent métallique recueilli : 1^{gr},205.

1 gr de cyanure de cuivre a fourni : 1^{gr},205 d'argent métallique.

A 108 gr d'argent correspondent 26 gr Cy (AgCy = 134).

$$1^{gr},205 \text{ correspond à } \frac{1,205 \times 26}{108} = 0^{gr},290.09 \text{ Cy.}$$

1 gr de cyanure analysé renferme : 0^{gr},290.09 Cy
soit : 0^{gr},301.11 HCy

Le cyanure de cuivre renferme donc :

29,009 °/₀ de Cy
soit : 30,111 °/₀ d'acide cyanhydrique

J'ai aussi employé d'autres méthodes de dosage de l'acide cyanhydrique afin de contrôler les résultats obtenus :

1° Pesée directe du cyanure d'argent formé et séché à l'étuve à 100° (1 partie AgCy correspond à $0^{gr},201.5$ HCy pur).

2° J'ai employé un volume connu de solution AzO³Ag N/10 ; après réaction, j'ai titré la quantité qui n'avait pas réagi sur l'acide cyanhydrique. Par différence, j'avais la quantité de nitrate qui avait été utilisée pour former le précipité de cyanure d'argent.

Ces différentes méthodes m'ont donné *exactement* les mêmes résultats.

Le cyanure de cuivre analysé a donc comme composition centésimale :

$$\left\{\begin{array}{l} \text{Cu} = 70{,}92\ \% \\ \text{Cy} = 29{,}00\ \% \end{array}\right.$$

Ces chiffres sont à rapprocher de la composition centésimale du cyanure cuivreux Cu^2Cy^2 qui est :

$$\left\{\begin{array}{l} \text{Cu} = 70{,}95\ \% \\ \text{Cy} = 29{,}04\ \% \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} \text{Cu} = 70{,}95 \\ \text{C} = 13{,}38 \\ \text{Az} = 15{,}66 \end{array}\right.$$

Je suis donc autorisé à dire que c'est du cyanure cuivreux Cu^2Cy^2, qui s'est précipité dans la Réaction de Lassaigne.

N. B. — J'ai obtenu les mêmes résultats, c'est-à-dire du *cyanure cuivreux*, en opérant par la méthode Lassaigne modifiée (c'est-à-dire en mettant successivement en présence le sulfate de cuivre, la potasse ou la soude, le cyanure et enfin l'acide sulfurique dilué à 1/5). Ce résultat, facile à prévoir, était utile à connaître, car, au

cours de mes recherches, j'ai souvent préféré employer cette méthode en faisant agir le cyanure de potassium sur l'hydrate de cuivre formé préalablement.

Propriétés physiques et chimiques du cyanure cuivreux

J'ai déjà eu l'occasion d'énumérer les propriétés physiques et chimiques du cyanure cuivreux en tête de ce travail (p. 15). Lors du dosage du cuivre et de l'acide cyanhydrique, j'ai été amené à en découvrir de nouvelles que voici:

Le cyanure cuivreux se précipite dans les réactions que j'ai opérées sous forme de précipité blanc caséeux.

Il est :

Insoluble dans l'eau ;

Difficilement soluble dans l'acide sulfurique même à chaud;

Soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, à l'ébullition, d'où la potasse ou l'eau le reprécipitent ;

Soluble dans l'acide nitrique, même dilué, en dégageant de l'oxyde azotique, puis du peroxyde d'azote en même temps que de l'acide cyanhydrique (cette combinaison est très stable).

Il se combine lentement à l'ammoniaque ordinaire, plus facilement au gaz ammoniac ou à l'ammoniaque concentrée et bouillante, pour donner une dissolution incolore qui bleuit rapidement à l'air. Il donne naissance alors à toute une série de cyanures doubles que j'ai passés en revue précédemment: cyanure cupro-ammoniacal — cyanures cupri-ammoniacaux — cyanures cuproso-cupri-ammoniacaux — cyanure double de cuivre et d'ammonium — cyanures doubles de cuivre et d'ammonium ammoniacaux.

Il se dissout facilement dans les cyanures alcalins pour donner des cyanures doubles cristallisables de formule générale Cu^2Cy^2, 2MCy (M étant un métal monovalent). Dans ces sels, les caractères analytiques du cuivre, du radical Cy, et du nouveau métal qui est entré en combinaison, sont masqués, ainsi que nous avons déjà eu l'occasion de le voir.

Il se combine au cyanure cuivrique pour donner trois cyanures cuivroso-cuivriques différents.

En réagissant sur les sels de potassium ou de sodium, il peut donner trois cyanures doubles de cuivre et de potassium différents et un cyanure double de cuivre et de sodium.

Il est presque insoluble dans les alcalis caustiques (potasse ou soude) de concentration moyenne (10 à 15 %). Si la potasse ou la soude sont très concentrées et *à chaud seulement,* il se forme un précipité jaunâtre constitué probablement par de l'oxyde de cuivre et du cyanure cuivroso-cuivrique.

Soluble à froid dans le carbonate d'ammoniaque en faibles quantités
— — succinate — —
— à chaud dans le chlorhydrate — —
— — sulfate — —
— — nitrate — —

Très faiblement soluble, même à chaud, dans les solutions à titres divers des sulfates, azotates, chlorures alcalins, même très concentrées.

Contrairement au cyanure cuivrique, il est très stable.

Sensibilité de la Réaction

Pour vérifier la limite de sensibilité de la Réaction de Lassaigne, je me suis placé *exactement* dans les conditions d'expérience indiquées par l'auteur, c'est-à-

dire en opérant sur 1 cm³ de solution titrée de cyanure de potassium dont j'ai diminué progressivement le titre jusqu'à ne plus avoir qu'un léger louche au lieu du précipité de blanc de cyanure cuivreux.

(La solution de cyanure a été auparavant exactement titrée par la méthode cyano-argentimétrique de Denigès.)

Dans un tube à essais *parfaitement transparent*, j'ai introduit successivement :

1 cm³ solution titrée KCy
3 gouttes solution SO^4Cu à 10 %
Q. S. potasse ou soude jusqu'à précipitation de l'hydrate de cuivre, et enfin
SO^4H^2 à 1/5 (environ 6 à 8 gouttes) jusqu'à réaction acide.

Avec des quantités relativement faibles de cyanure de potassium, on obtient un précipité assez volumineux de cyanure cuivreux. Au fur et à mesure que la teneur en acide cyanhydrique diminue, le précipité diminue également de volume. En continuant toujours à diluer la solution de cyanure, on n'obtient plus, à un moment donné, qu'un léger louche, une opalescence bleuâtre du liquide, plus facilement visible en se plaçant devant un fond noir ou en observant la teinte dans l'axe du tube : *c'est la limite de sensibilité de la Réaction* (Si on diluait davantage encore, le liquide serait parfaitement transparent et on n'observerait plus rien).

C'est peut-être un point délicat à saisir, purement subjectif et qui varie avec chaque expérimentateur, mais un œil exercé y arrive facilement.

La composition moléculaire du cyanure de potassium nous montre que la quantité d'acide cyanhydrique est sensiblement deux fois et demie plus faible que celle du poids total de cyanure (Cy et KCy étant dans le rapport de 26 à 65). L'erreur que l'on pourrait com-

mettre en cyanure de potassium, rapportée à la quantité correspondante d'acide cyanhydrique, est donc très faible.

J'ai pris pour point de départ une solution de cyanure de potassium 2N/10 que j'ai diluée avec Q. S. d'eau distillée pour n'apercevoir plus finalement qu'un faible louche. J'y suis arrivé en la diluant de *cent* fois son volume d'eau, soit KCy 2N/1.000.

J'ai donc pris 10 cm³ solution rigoureusement titrée KCy 2N/10 que j'ai dilués dans Q. S. d'eau distillée pour 1.000 cm³.

$$1\ \text{cm}^3\ \text{KCy}\ \frac{2\text{N}}{10} = 0^{\text{gr}},013\ \text{KCy}$$

$$1\ \text{cm}^3\ \text{KCy}\ \frac{2\text{N}}{10 \times 100} = 0^{\text{gr}},000.13\ \text{KCy}$$

ce qui correspond à 0^{gr},000.054 HCy.

La sensibilité de la Réaction de Lassaigne est donc de *cinq centièmes de milligramme,4* d'acide cyanhydrique, c'est sensiblement celle indiquée par Lassaigne dans son *Traité de Toxicologie* : 0^{gr},000.06 (six centièmes de milligramme).

N. B. — *Cette réaction ne peut pas servir à la recherche de traces de cuivre : elle ne peut s'appliquer qu'à l'acide cyanhydrique et aux cyanures alcalins.*

Essai de dosage pondéral et volumétrique des cyanures et du cuivre au moyen de la Réaction de Lassaigne.

La Réaction de Lassaigne étant, nous venons de le démontrer, d'une très grande sensibilité, il était naturel de rechercher si elle ne pourrait pas servir de base à

un procédé de dosage pondéral ou volumétrique de l'acide cyanhydrique et même du cuivre.

S'il est vrai que l'on retrouve dans le précipité, sous forme de cyanure cuivreux, tout l'acide cyanhydrique mis en expérience (sous forme de cyanure alcalin ou d'acide libre), il est évident que cette réaction pourra être mise à profit pour un dosage pondéral — tout au moins — des cyanures.

Pour m'en rendre compte, j'ai traité 100 cm³ d'une solution de cyanure de potassium exactement titrée par 150 cm³ environ d'une solution de sulfate de cuivre chimiquement pur à 10 % (c'est-à-dire par un *excès de cuivre*, pour être sûr de précipiter tout l'acide cyanhydrique). J'ai ensuite ajouté de la potasse caustique jusqu'à précipitation de l'oxyde de cuivre et enfin de l'acide sulfurique à 1/5 jusqu'à réaction acide.

La solution de cyanure de potassium employée était double décime (13 gr KCy ‰).

$$100\ \text{cm}^3\ \text{KCy}\ \frac{2\text{N}}{10} = 1^{\text{gr}},3\ \text{KCy} = \begin{cases} 0^{\text{gr}},520\ \text{Cy} \\ 0^{\text{gr}},540\ \text{HCy} \end{cases}$$

Dans ces conditions d'expérience, le poids du précipité de cyanure cuivreux recueilli, lavé, puis desséché à l'étuve à 75-80° était égal à $0^{\text{gr}},479$.

$$0^{\text{gr}},479\ \text{Cu}^2\text{Cy}^2 = \frac{29,04 \times 0,479}{100} = \begin{cases} 0^{\text{gr}},139\ \text{Cy} \\ 0^{\text{gr}},144\ \text{HCy} \end{cases}$$

Ainsi, ayant mis en expérience une quantité de cyanure de potassium correspondant à $0^{\text{gr}},540$ *d'acide cyanhydrique, on ne retrouve plus dans le précipité de cyanure cuivreux que* $0^{\text{gr}},144$ *de cet acide (soit les 4/15 exactement).*

(Ce rapport est évidemment le même pour la quantité de cyanogène.)

La majeure partie de l'acide cyanhydrique qui a échappé au dosage a été transformée en cyanogène, l'autre partie a été transformée en acide cyanhydrique libre qui s'est dégagé.

D'autres dosages opérés sur des solutions de cyanure de potassium de titres différents et très variables m'ont toujours donné des conclusions analogues.

Les quantités d'acide cyanhydrique recueillies ne cessaient de varier du 1/4 aux 4/15 de celles mises en expérience.

La Réaction de Lassaigne, contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir et malgré sa très grande sensibilité, n'est donc pas intégrale ni complète, puisque les trois quarts environ de l'acide cyanhydrique échappent au dosage. ***Telle qu'elle est énoncée par l'auteur, elle ne peut donc pas servir à un dosage pondéral de l'acide cyanhydrique et des cyanures.***

Ce fait ne devait cependant pas nous surprendre. En effet, en faisant agir à la température ordinaire une dissolution assez concentrée de sulfate de cuivre sur une dissolution très concentrée et même saturée de cyanure de potassium, il se produit un dégagement tumultueux de cyanogène et une élévation de température de 40° au-dessus de la normale.

Balard, déjà en 1844, plus tard Lallemand, Dufau et Bong avaient aussi observé ce dégagement de cyanogène au cours de leurs travaux sur les cyanures de cuivre; Berzélius et Gerhardt l'ont signalé dans leurs *Traités de Chimie organique*, et Gmelin, le premier, en 1848 (1), a proposé d'appliquer ce fait à la préparation du cyanogène, en faisant remarquer toutefois que l'on ne recueille ainsi que la *moitié* du cyanogène

(1) Gmelin, *Handbuch der organischen Chemie*, 1848.

(mélangé d'acide carbonique provenant du cyanate et du carbonate de potasse que peut contenir le cyanure).

Dans ces conditions d'expérience, il s'est formé un précipité jaune verdâtre de cyanure cuivrique soluble dans un excès de cyanure de potassium. Comme le sulfate de cuivre employé est en *solution très concentrée*, le cyanure cuivrique formé, très instable, se dédouble en cyanure cuivreux et en cyanogène qui se dégage, selon les équations suivantes :

(1) $SO^4Cu + 2KCy = CuCy^2 + SO^4K^2$
(2) $2CuCy^2 = Cy^2\nearrow + Cu^2Cy^2$

ou encore :

(3) $2SO^4Cu + 4KCy = Cy^2\nearrow + Cu^2Cy^2 + 2SO^4K^2$

Comme les équations le démontrent, il se précipite, dans ce cas-là, *moitié* de l'acide cyanhydrique sous forme de cyanure cuivreux; l'autre partie passe à l'état de cyanogène.

Ce mode de préparation du cyanogène était donc incomplet, et, en 1885, Jacquemin (1) indiqua un nouveau procédé permettant de retirer *tout* le cyanogène du cyanure de potassium *et à l'état pur*.

Il est vrai que je n'ai pas opéré dans des conditions d'expérience tout à fait identiques. Je n'ai pas employé des solutions très concentrées de sulfate de cuivre ni saturées de cyanure de potassium. Il n'en n'est pas moins exact cependant qu'il y a d'abord eu formation de cyanure cuivrique instable qui s'est transformé rapidement en cyanure cuivroso-cuivrique de formule $Cu^2Cy^2\,CuCy^2, H^2O$, ou encore $Cu^2Cy^2\,CuCy^2, 5H^2O$ avec dégagement de cyanogène, comme l'indiquent les réactions précédentes (2). Sous l'influence de la po-

(1) Jacquemin, *B. Soc. Ch.*, 2e série, t. XLIII, p. 556, ann. 1885.
(2) Dufau, *C. R.*, t. XXXVI, p. 1099, ann. 1853; Wöhler, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. LXXVIII, p. 370, ann. 1851.

tasse caustique, ce cyanure double se décompose en oxyde de cuivre et en cyanure cuproso-potassique qui est transformé par l'acide sulfurique en cyanure cuivreux qui précipite, en sulfate de cuivre qui est régénéré et en acide cyanhydrique qui se dégage, *d'où nouvelle perte en acide cyanhydrique qui échappe au dosage.*

Ces réactions, on le voit, sont un peu différentes et un peu plus complexes que celles signalées plus haut; cela tient à ce que :

1) Je n'ai pas opéré sur des solutions de sulfate de cuivre très concentrées; il n'y a donc pas eu formation immédiate de cyanure cuivreux;

2) J'ai ajouté de la potasse qui a donné naissance à un cyanure double cuproso-potassique décomposé seulement par l'acide sulfurique en cyanure cuivreux.

En modifiant légèrement la Réaction de Lassaigne — comme je l'ai indiqué précédemment — c'est-à-dire en intervertissant l'ordre des réactifs, j'ai obtenu *identiquement* les mêmes résultats :

J'ai fait agir directement la potasse sur le sulfate de cuivre jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre soit précipité. J'ai seulement alors ajouté le cyanure de potassium, puis l'acide sulfurique.

Le poids du cyanure cuivreux recueilli dans ces conditions a été *exactement* le même que celui obtenu dans la véritable Réaction de Lassaigne.

Le mécanisme de cette variante de la Réaction de Lassaigne est plus facile et plus simple à comprendre : il y a d'abord eu formation d'hydrate de cuivre qui, réagissant sur le cyanure, a formé le cyanure cuivroso-cuivrique : $Cu^2Cy^2\,CuCy^2, 5H^2O$, avec dégagement de *cyanogène* (1). Ce cyanure double est ensuite décom-

(1) Vauquelin, *An. Ch. Pharm.*, 2e série, t. IX, p. 120, ann. 1818; Pagenstecher, *N. J. Pharm. Trommsdorff*, t. III, pp. 1 et 451.

posé par l'acide sulfurique en cyanure cuivreux qui se précipite avec production d'une nouvelle quantité de *cyanogène* et d'*acide cyanhydrique* qui se dégagent.

Modification de la Réaction de Lassaigne

Pour obtenir sous forme de cyanure cuivreux *tout* l'acide cyanhydrique mis en expérience, il fallait donc à tout prix éviter la formation de cyanogène et d'acide cyanhydrique qui occasionnent de si grosses pertes dans le dosage. Pour y arriver, j'ai eu l'idée de faire réagir le cyanure de potassium sur le sulfate de cuivre en présence d'un *réducteur*, afin d'empêcher la formation des cyanures cuivrique et cuivroso-cuivriques qui ne se transforment en cyanure cuivreux qu'avec perte de cyanogène et d'acide cyanhydrique. Ce réducteur ramènera, le cas échéant, le cyanure cuivrique à l'état de cyanure cuivreux sans aucune perte d'acide cyanhydrique.

Je me suis inspiré, pour les recherches qui vont suivre, des réactions signalées par Rammelsberg et Berzélius :

A) L'oxyde cuivreux, précipité et lavé, réagit avec dégagement de chaleur sur la solution aqueuse d'acide cyanhydrique ou sur les cyanures pour donner du cyanure cuivreux (1);

B) Il se produit encore du cyanure cuivreux, quand on précipite par l'acide cyanhydrique, en présence d'anhydride sulfureux, une solution de chlorure cuivrique (Berzélius);

C) On obtient encore du cyanure cuivreux en traitant la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux par l'acide cyanhydrique ou le cyanure de potassium.

(1) Rammelsberg, *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. XLII, p. 124, ann. 1837.

Comme on le voit, tout revient à faire agir le cyanure de potassium sur un *sel cuivreux*.

J'ai employé comme réducteur la solution aqueuse de *bisulfite de soude du commerce*.

Technique de la Réaction

Il suffit de traiter une quantité déterminée d'une solution de cuivre par quantité suffisante de bisulfite de soude (jusqu'à obtention d'une teinte verte) et d'y ajouter ensuite la solution de cyanure de potassium. Avec des doses infinitésimales de cyanure de potassium, on peut obtenir, de cette manière, un louche très net, parfois même un précipité.

Il faut avoir soin, pendant la Réaction, de bien fermer l'orifice du tube à essai ou du ballon avec un bouchon en caoutchouc et d'agiter.

Le sulfate cuivreux réagit alors directement sur le cyanure pour donner du cyanure cuivreux.

Sensibilité de la méthode

Pour rechercher la limite de sensibilité de cette réaction, la technique est la même que celle employée pour la Réaction du Lassaigne. Il suffit de diminuer progressivement la concentration de la solution titrée de cyanure de potassium jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus qu'un léger louche à peine visible.

La solution du KCy qui a servi de point de départ était *double décime* (13 gr °/₀₀) rigoureusement titrée par la méthode Denigès.

Opérer dans un *tube à essai parfaitement transparent* et y introduire successivement :

1 cm³ SO^4Cu à 5 °/₀
Q. S. Bisulfite de soude jusqu'à obtention de la teinte verte et enfin
1 cm³ de solution titrée de cyanure.

La limite de sensibilité a été atteinte avec 1 cm³ de solution KCy 2 N/10 diluée dans *2.000 fois* son volume d'eau distillée, ce qui revient à dire que 1 cm³ de solution titrée 2 N/10 a été versé dans un ballon de 2 litres qui a été ensuite rempli d'eau jusqu'au trait de jauge.

On observe, dans ces conditions, avec 1 cm³ de cette solution KCy 2N/20.000 ou KCy N/10.000 un trouble opalescent bien net, *indiscutable*.

$$1\ \text{cm}^3\ \text{KCy}\ \frac{2\text{N}}{10} = 0^{\text{gr}},013\ \text{KCy}$$

$$1\ \text{cm}^3\ \text{KCy}\ \frac{2\text{N}}{10 \times 2.000} = \begin{cases} 0^{\text{gr}},000.006.5\ \text{KCy} \\ 0^{\text{gr}},000.002.7\ \text{HCy} \end{cases}$$

La limite de sensibilité de cette réaction se trouve donc reportée à **deux millièmes de milligramme,7** *d'acide cyanhydrique par centimètre cube (c'est-à-dire que cette nouvelle réaction est exactement* **vingt fois plus** *sensible que celle de Lassaigne qui n'était que de cinq centièmes de milligramme,4 d'acide cyanhydrique par centimètre cube).*

Comme on le voit, au moyen de cette réaction on peut arriver à déceler la présence de 0gr,002.7 d'acide cyanhydrique ou de 0gr,006.5 de cyanure de potassium dans 1 litre d'eau.

Je suis même arrivé à caractériser de cette manière un peu moins d'**un millième de milligramme et demi** d'acide cyanhydrique dans 1 cm³ de liquide (sensibilité deux fois plus grande encore) :

$$\begin{cases} 0^{\text{gr}},000.001.35\ \text{HCy} \\ 0^{\text{gr}},000.003.25\ \text{KCy} \end{cases}$$

(J'avais dilué 1/2 cm³ de solution KCy 2 N/20 dans 2 litres d'eau.)

La sensibilité devient alors *trente fois* plus grande que dans la Réaction de Lassaigne.

Mais dans ces conditions d'expérience, le louche n'est pas nettement visible : le trouble laiteux est parfois difficile à saisir et, cette extrême limite de sensibilité étant un peu douteuse, je maintiens le chiffre donné précédemment :

0gr,000.002.7 HCy par cm³

Essai de dosage pondéral de l'acide cyanhydrique au moyen de la Réaction au bisulfite de soude

Comme je l'avais déjà fait pour la Réaction de Lassaigne, j'ai été naturellement amené à rechercher si, en employant cette nouvelle réaction au bisulfite de soude, je retrouverais dans le précipité de cyanure cuivreux formé tout l'acide cyanhydrique mis en expérience.

Dans un ballon de 300 cm³ environ, j'ai introduit successivement :

150 cm³ de solution SO^4Cu à 10 % (c'est-à-dire un grand excès);

Q. S. de bisulfite de soude pour transformer le sel cuivrique en sel cuivreux (jusqu'à teinte verte);

50 cm³ solution KCy 2N/10 (rigoureusement titrée).

Après avoir ajouté le cyanure, j'ai immédiatement fermé le ballon avec un bouchon de caoutchouc et agité plusieurs fois.

Après dix minutes de contact avec le liquide, le précipité de cyanure cuivreux a été recueilli sur un filtre sans plis, lavé soigneusement à l'eau distillée, desséché à l'étuve à 75-80° puis pesé.

50 cm³ solution KCy 2N/10 = 0gr,65 KCy = 0gr,260 Cy = 0gr,270 HCy

Poids du précipité de Cu^2Cy^2 recueilli = 0gr,872.

$$0^{gr},872\ Cu^2Cy^2 = \frac{29,04 \times 0,872}{100} = 0^{gr},253.2\ Cy$$

Ainsi, ayant mis en expérience $0^{gr},260$ *Cy, j'en retrouve dans le précipité de* Cu^2Cy^2 *formé* $0^{gr},253.2$, *soit une perte de*

$$\begin{array}{r} 0,2600 \\ 0,2532 \\ \hline 0^{gr},0068\ Cy \end{array}$$

Tout l'acide cyanhydrique ne se retrouve donc pas entièrement dans le précipité de cyanure cuivreux : il y a une perte de $6^{mg},8$ pour 260 mis en expérience, *soit un écart de 2,5 % environ en acide cyanhydrique.* Divers dosages, effectués avec des solutions de cyanure de concentrations différentes, m'ont toujours donné des résultats analogues, c'est-à-dire une erreur oscillant de 2 à 3 %.

Ce procédé de dosage pondéral de l'acide cyanhydrique est donc à rejeter comme n'étant pas suffisamment exact.

L'erreur que l'on commet, rapportée à 100 gr de produit, étant trop forte.

(Cet écart est de l'ordre de celui que signale M. Denigès, dans son *Traité de Chimie analytique,* relativement au procédé Parker (action du cyanure de potassium sur une solution de sulfate de cuivre ammoniacal.)

Dosage du cuivre

Étant donné qu'il faut mettre un *excès* de sel de cuivre pour être certain de précipiter tout l'acide cyanhydrique à doser, il est facile de comprendre que ce procédé pondéral ne peut, en aucune façon, convenir à un dosage d'une solution de cuivre.

Dosage volumétrique des cyanures et du cuivre (au moyen des réactions au cyanure cuivreux)

Le dosage volumétrique des cyanures et du cuivre au moyen de la Réaction de Lassaigne *ou au moyen de la réaction au bisulfite de soude est pratiquement* impossible. *Tous les essais tentés dans ce sens ont été vains et stériles, en raison même de la complexité des différentes réactions qui prennent naissance.*

Je crois bon de faire remarquer ici que, contrairement aux opinions courantes, généralement admises par la plupart des chimistes, *les solutions titrées de cyanure de potassium se conservent relativement assez longtemps sans s'altérer.*

J'ai eu l'occasion, au cours de mes recherches, d'employer des solutions de KCy 2N/10 *un mois et plus* après leur préparation ; leur titre n'avait pas sensiblement varié. (Je n'ai dû employer que $9^{cm^3},9$ de solution AzO^3Ag N/10, au lieu de 10 cm^3, pour 10 cm^3 de solution KCy 2N/10 représentant $12^{gr},87$ KCy au lieu de 13,00 ‰.)

Le titre avait donc baissé de $0^{gr},13$ KCy dans l'espace de un mois.

Il me paraît donc superflu d'ajouter aux solutions de cyanure 10 cm^3 de lessive des savonniers par litre, comme le proposait M. Denigès (*Traité de Chimie analytique*) pour aider à leur conservation.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE D'UNE RÉACTION PARALLÈLE A LA RÉACTION DE LASSAIGNE

(où la potasse est remplacée par l'ammoniaque)

Dans cette seconde partie de mon travail, je vais étudier une réaction parallèle à la Réaction de Lassaigne où la potasse (ou la soude) est remplacée par l'ammoniaque.

On prépare une solution de sulfate de cuivre ammoniacal contenant la quantité *strictement* nécessaire d'ammoniaque pour redissoudre le précipité d'hydrate de cuivre primitivement formé. On ajoute à cette solution claire quelques centimètres cubes d'une solution de cyanure de potassium et enfin de l'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction acide.

Quelques instants après avoir ajouté le cyanure, il se forme un précipité cristallin bleu verdâtre que l'acide sulfurique transforme en un précipité blanc caillebotté identique à celui déposé dans la Réaction de Lassaigne.

Analyse du précipité blanc

Pour analyser le précipité blanc qui se forme dans la réaction décrite précédemment, j'en ai préparé une

certaine quantité, en suivant exactement la technique indiquée.

Ce précipité a été lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par addition de chlorure de baryum, puis desséché à l'étuve à 75°-80°.

Le titre des solutions employées était le même que dans la Réaction de Lassaigne :

Solution de sulfate de cuivre à 10 %.
— cyanure de potassium à 5 %.

Préparation de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal

Il faut éviter avec soin tout excès d'ammoniaque, de manière à obtenir une solution de sulfate de cuivre ammoniacal renfermant exactement les éléments générateurs d'une molécule de sulfate de cuivre ammoniacal, soit $So^4Cu\,4AzH^3$.

Pour y arriver plus facilement, il suffit de faire tomber lentement de l'ammoniaque diluée dans la solution de sulfate de cuivre. Il se forme d'abord un précipité bleu-vert de sel basique qui se redissout dans un excès de réactif (eau céleste).

Filtrer ensuite, avant que tout le précipité d'hydrate de cuivre se soit redissous, afin d'être sûr de ne pas avoir un excès d'ammoniaque dans le liquide.

C'est dans cette liqueur bleue violacée et limpide que l'on verse la solution de cyanure de potassium, puis l'acide sulfurique. Dans la seconde phase de la réaction, il se dégage un gaz d'odeur vive, irritante et piquante rappelant les amandes amères, qui n'est autre chose que du cyanogène, avec un peu d'acide cyanhydrique.

A) Dosage du cuivre dans le précipité

Le cuivre contenu dans le précipité blanc à analyser a été dosé à l'état de bioxyde de cuivre : même technique que celle employée dans la Réaction de Lassaigne (Voir p. 49). Le sel a été traité par l'acide nitrique, la solution de nitrate de cuivre évaporée au bain-marie, le résidu repris deux ou trois fois par l'eau distillée, évaporé de nouveau et repris enfin par de l'eau distillée.

La solution obtenue a été ensuite précipitée par la potasse à l'ébullition, suivant la méthode classique.

J'ai opéré sur $0^{gr},50$ de sel ; le liquide final a été amené à 100 cm^3 dont j'ai précipité 50 cm^3 par la potasse :

50 cm^3 = $0^{gr},25$ sel
Poids de CuO recueilli = $0^{gr},221$

$0^{gr},25$ sel = $0^{gr},221$ CuO
1 gr sel = $0^{gr},884$ CuO
1 gr sel = $0^{gr},884 \times 0^{gr},7987 = 0^{gr},7060$ Cu
100 gr sel = $70^{gr},60$ Cu

Le cyanure de cuivre blanc, soumis à l'analyse, renferme donc 70,60 % de cuivre.

Les 50 autres centimètres cubes de solution cuprique ont servi à contrôler ces résultats. D'autres analyses faites ultérieurement ont donné des chiffres analogues, oscillant de 70,50 à 70,95 % de cuivre.

B) Dosage de l'acide cyanhydrique

Même technique que pour le dosage de l'acide cyanhydrique précipité sous forme de cyanure cuivreux dans la Réaction de Lassaigne (Voir p. 52).

Il a été dosé par pesée de l'argent métallique provenant de la calcination du cyanure d'argent.

L'analyse a été faite sur 1 gr de sel.

Le poids d'argent métallique recueilli a été : $1^{gr},198$ correspondant à :

$$\frac{26 \times 1.198}{108} = \begin{cases} 0,288.4 \text{ Cy} \\ 0,299.3 \text{ HCy} \end{cases}$$

100 gr cyanure = 28,84 Cy
— — = 29,93 HCy

Le cyanure de cuivre soumis à l'analyse renferme donc $28^{gr},84$ Cy °/₀.

D'autres méthodes ont été également employées : Pesée du cyanure d'argent formé. Calcul du nombre de cc. de solution AzO^3AgN/10 utilisés pour former AgCy. Les résultats ont été concordants, variant de $28^{gr},80$ à 29 °/₀ de Cy.

Comme dans le cas de la réaction de Lassaigne, ces chiffres trouvés en cuivre et en acide cyanhydrique sont à rapprocher de la composition centésimale du cyanure cuivreux Cu^2Cy^2.

Composition du cyanure analysé : { **Cu = 70,60 °/₀** ; **Cy = 28,84 °/₀ (HCy = 29,93)**

Composition du cyanure cuivreux : { **Cu = 70,95 °/₀** ; **Cy = 29,04 °/₀**

(Du reste, les propriétés physiques et chimiques de ce cyanure sont exactement celles du cyanure cuivreux énoncées précédemment.)

Composition chimique et propriétés du précipité bleu verdâtre obtenu dans la réaction précédente, sans addition d'acide sulfurique.

Il m'a paru intéressant d'étudier d'une façon spéciale et détaillée la composition et les propriétés particulières du sel bleu verdâtre formé quand on ajoute du cyanure de potassium à une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, mais sans ajouter d'acide sulfurique.

Quelques instants après l'addition de cyanure de potassium au sulfate de cuivre ammoniacal, la liqueur bleue se trouble et le précipité bleu verdâtre se dépose lentement sous forme de petits cristaux brillants, ayant au microscope l'aspect de feuillets rectangulaires.

I. ANALYSE QUALITATIVE

Traité par un acide, ce cyanure double se décompose en un précipité blanc caséeux, qui est, nous venons de l'analyser, du cyanure cuivreux.

Chauffé dans un tube à essais, il dégage des vapeurs ammoniacales en abondance, reconnaissables à leur odeur caractéristique bien connue, qui bleuissent le papier rouge de tournesol, qui brunissent une goutte de réactif de Nessler déposée à l'extrémité d'un agitateur de verre dans l'axe du tube.

C'est donc un sel composé de :

1) *Cuivre.*
2) *Acide cyanhydrique.*
3) *Ammoniaque.*

J'ai dosé successivement ces trois éléments pour connaître sa formule chimique et sa composition centésimale.

II. ANALYSE QUANTITATIVE

A) Dosage du cuivre du précipité bleu verdâtre

$0^{gr},50$ de sel à analyser ont été introduits dans un ballon de 150 cm^3 environ avec 30 à 40 gr d'eau distillée, puis traités par la quantité suffisante d'acide nitrique pur pour les dissocier en cyanure cuivreux d'abord et les transformer ensuite en azotate de cuivre en chauffant légèrement pour faciliter la réaction. On est alors ramené à un dosage de cuivre ordinaire. Il suffit de précipiter le cuivre de sa solution au moyen de la potasse ou de la soude à l'ébullition, en suivant exactement la technique indiquée page 49.

Le poids d'oxyde de cuivre trouvé dans ces conditions d'expérience $= 0^{gr},367$.

$0^{gr},50$ sel $= 0^{gr},367$ CuO
1 gr sel $= 0,734$ CuO
1 gr sel $= 0,734 \times 0^{gr},798.7 = 0^{gr},586.24$ Cu
100 gr sel $= 58,62$ de cuivre.

Le cyanure de cuivre analysé renferme donc $58^{gr},62$ % de cuivre.

D'autres dosages effectués de la même manière sur 1 gr et sur $0^{gr},25$ de sel sont venus confirmer ce résultat.

B) Dosage de l'acide cyanhydrique

Même technique que pour les dosages précédents (Voir p. 52) en employant une large éprouvette contenant à l'intérieur un tube à essais renfermant un *excès* de solution [titrée ou non] d'AzO^3Ag N/10, de manière à précipiter tout le cyanure à l'état de cyanure d'argent).

1 gr de sel à analyser a été introduit dans l'éprouvette avec 40 cm³ d'eau distillée. L'addition d'acide nitrique a provoqué immédiatement la formation d'un précipité blanc caséeux de cyanure cuivreux qui s'est ensuite redissous à la longue sous l'influence d'un excès d'acide. C'est à ce moment-là seulement que l'éprouvette a été retournée plusieurs fois bout pour bout.

Le nitrate d'argent, en réagissant sur le cyanure, a donné un précipité blanc de cyanure d'argent qui, après lavages et dessiccation, a été calciné au rouge vif dans une capsule de quartz. Du poids d'argent métallique trouvé, il est facile de déduire la quantité d'acide cyanhydrique qui était entrée en combinaison :

(A 108 gr d'Ag correspondent 26 gr Cy.)

Poids d'argent métallique formé = 1gr,194 qui correspond à :

$$\frac{1{,}194 \times 26}{108} = \begin{matrix} 0{,}287.4\ \text{Cy} \\ 0{,}298.3\ \text{HCy} \end{matrix}$$

100 gr de sel renferment donc 28gr,74 Cy
— — 29gr,83 HCy.

Le cyanure analysé contient par conséquent 28gr,74 % de Cy, soit 29,83 % d'acide cyanhydrique HCy.

C) **Dosage de l'ammoniaque**

Pour doser l'ammoniaque contenue dans le cyanure à analyser, il suffit d'en traiter une quantité connue et à chaud par un lait de magnésie calcinée. L'ammoniaque, déplacée de sa combinaison, distille et va se condenser dans un vase à précipitation renfer-

mant un volume déterminé et connu (toujours en excès) d'acide sulfurique titré. On dose ensuite, en retour, l'acide non combiné au moyen de la soude N/10, par les méthodes habituelles, en se servant de préférence de teinture de tournesol sensible comme réactif indicateur coloré. Dans d'autres essais, j'ai employé la teinture de cochenille, qui m'a donné des virages plus nets.

Il faut bien se garder de déplacer l'ammoniaque par la potasse ou la soude, bases trop énergiques, qui, agissant en quelque sorte sur un nitrile en présence d'eau, viendraient augmenter la quantité réelle d'ammoniaque contenue dans le sel et fausser ainsi les résultats.

On peut aussi, si l'on veut, se servir d'un lait de chaux.

Pour remédier à cet inconvénient fâcheux qui vient d'être signalé, il est avantageux de se débarrasser de l'acide cyanhydrique en traitant le sel par Q. S. d'acide nitrique pour le décomposer et le dissoudre. Dans ces conditions, tout l'acide cyanhydrique se dégage, et en chauffant légèrement il ne reste plus dans le liquide qu'un mélange de nitrate de cuivre et de nitrate d'ammoniaque. Il suffit d'évaporer au bain-marie la solution, reprendre par l'eau et déplacer ensuite l'ammoniaque soit par la potasse, la soude, la chaux ou la magnésie; on est alors ramené au premier cas.

1 gr de sel a été trituré au mortier avec un lait de magnésie. Le mélange a été introduit dans un matras et porté à l'ébullition. La distillation a été poussée jusqu'à ce qu'une goutte du distillat ne bleuisse plus le papier rouge de tournesol.

Dans le vase à saturation : 10 cm^3 SO^4H^2N.

L'acide libre restant a été dosé ensuite à l'aide d'une solution NaOH N/10 ; il a fallu en employer $26^{cm^3},3$ (soit $2^{cm^3},63$ NaoH N).

$7^{cm3},37$ (10,00 — 2,63) d'acide sulfurique se sont donc combinés à l'ammoniaque, ce qui correspond à :

$$\begin{array}{rl} 7,3 \times 0,017 = & 0^{gr},125.29\ AzH^3 \\ 1\ gr\ sel\ = & 0^{gr},125.29\ d'ammoniaque \\ 100\ gr\ sel\ = & 12^{gr},52\ d'ammoniaque \end{array}$$

Le cyanure analysé renferme donc $12^{gr},52$ % d'ammoniaque.

Sa composition centésimale est donc :

$$\%\left\{\begin{array}{l} Cu = 58,62 \\ Cy = 28,74\ (29,83\ HCy) \\ AzH^3 = 12,52 \end{array}\right.$$
$$99,88$$

En jetant un coup d'œil sur le tableau donnant la composition centésimale des dix cyanures cuproso-cupri-ammoniacaux connus (Voir p. 30), il est facile de se rendre compte que l'on a affaire *sans aucun doute* au sel n° 7 ayant pour formule :

$$2\ Cu^2Cy^2\ CuCy^2,\ 4\ AzH^3$$

N. B. — On peut donc *facilement* préparer ce cyanure double de cuivre en faisant réagir le cyanure de potassium sur une solution de sulfate de cuivre ammoniacal. Ce mode de préparation est plus simple que celui indiqué par les auteurs jusqu'à présent.

Propriétés physiques et chimiques du cyanure cuproso-cupri-ammoniacal

$$2Cu^2Cy^2\ CuCy^2,\ 4AzH^3 = 542.16$$

$$\left\{\begin{array}{l} Cu = 58,65\ \% \\ Cy = 28,77\ \% \\ AzH^3 = 12,54\ \% \end{array}\right.$$

Ce cyanure double cuproso-cupri-ammoniacal a été étudié et décrit pour la première fois par Hilkenkamp

en 1856 (1), qui l'avait préparé par un procédé extrêmement compliqué:

Il l'obtenait en faisant bouillir avec un mélange de dissolutions assez concentrées de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque le sel :

$$2\,Cu^2Cy^2CuCy^2\ 4AzH^3,\ 2H^2O$$

qui était lui-même préparé en ajoutant de l'acide cyanhydrique à une solution ammoniacale d'hydrate cuivrique, en faisant bouillir et en ajoutant une solution de sel cuivrique tant que celle-ci est décolorée (1).

C'est une poudre bleu verdâtre, légèrement cristalline. Au microscope, elle apparaît sous forme de lamelles très plates laissant encore visible une faible partie de la face supérieure du cristal.

Ce sel est peu soluble dans l'eau ($0^{gr},83$ °/₀₀), davantage soluble dans la potasse ou la soude de concentration moyenne. Il est assez soluble dans l'ammoniaque ordinaire (10 gr °/₀₀) qu'il colore en bleu (ce fait — nous le verrons dans la suite — n'est pas sans importance). Il est peu soluble dans le sulfate de cuivre ammoniacal ($0^{gr},53$ °/₀₀) de formule : $So^4Cu\,4AzA^3,H^2O$, *ne renfermant pas d'ammoniaque en excès*. Il est très soluble dans les cyanures alcalins et en particulier dans le cyanure de potassium. En effet, si l'on vient à verser avec précaution une solution de cyanure de potassium dans du sulfate de cuivre ammoniacal, il arrive un moment où le sel bleu verdâtre en question : $2Cu^2Cy^2CuCy^2AzH^3$, après avoir été entièrement précipité commence à se redissoudre; on voit alors la liqueur bleu intense primitivement, pâlir insensiblement jusqu'à devenir parfaitement incolore. La décoloration de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal

(1) Hilkenkamp, *An. Chem. Pharm. Lieb.*, t. XCI, p. 221, ann. 1856.

coïncide sensiblement avec la disparition du précipité. Cette particularité a été mise à profit pour un dosage volumétrique du cuivre (méthode Parker, modifiée par Fleck). Je m'y arrêterai plus longuement dans la suite.

Propriétés chimiques

Les réactions qui vont suivre ont été opérées sur la solution aqueuse du sel. (Pour l'obtenir, j'ai laissé digérer, quelques instants, 1 gr de cyanure à étudier dans 100 cm³ d'eau distillée. Après avoir agité plusieurs fois, j'ai filtré : la solution obtenue était parfaitement *incolore*.)

Cette solution présente une réaction franchement *alcaline* au tournesol; cela n'a rien de surprenant, étant donnée la composition du sel. (Du reste, l'ammoniaque n'y est pas engagée dans une combinaison très stable, puisqu'elle disparaît facilement sous l'influence de la chaleur.)

Les caractères analytiques du cuivre font complètement défaut.

Les réactions à l'ammoniaque, à la potasse ou à la soude, au ferro-cyanure sont négatives; toutefois, le sulfure d'ammonium détermine la formation d'un précipité ou d'une coloration brunâtre dus à CuS.

Pour voir apparaître les caractères analytiques du cuivre, il suffit de traiter auparavant la solution par un acide quelconque, l'acide nitrique par exemple; il se précipite immédiatement du cyanure cuivreux qui se dissout sous l'influence de la chaleur dans un excès d'acide pour former du nitrate de cuivre. C'est seulement alors qu'apparaissent nettement les réactions du cuivre.

Il en est de même pour l'acide cyanhydrique :

Avec le nitrate d'argent, la solution donne un pré-

cipité brun noirâtre, au lieu du précipité blanc caillebotté d'AgCy. La solution ne donne pas non plus la réaction du Bleu de Prusse avec le sulfate ferroso-ferrique, la potasse et l'acide chlorhydrique.

Avec F^2Cl^6 rien, alors qu'avec un cyanure ordinaire, on obtient un précipité rougeâtre de cyanure ferrique, soluble dans un excès de réactif.

Pour voir apparaître les caractères classiques de l'acide cyanhydrique, il faut faire comme précédemment : traiter par un acide et dissoudre ensuite à la chaleur le cyanure cuivreux formé.

Comme il avait été fait déjà pour la Réaction de Lassaigne et la réaction au bisulfite de soude, il était intéressant de se rendre compte si l'on retrouvait dans le précipité bleu verdâtre formé tout l'acide cyanhydrique mis en expérience et, par là, étudier si cette nouvelle réaction pourrait être mise à profit pour un procédé de dosage pondéral ou volumétrique des cyanures et du cuivre.

Pour y arriver, j'ai opéré de la même manière que précédemment, en employant des solutions titrées de cyanure de potassium et en faisant varier successivement le titre de ces solutions. J'ai alors obtenu les résultats signalés à la page suivante (p. 81).

Comme on peut le constater par les résultats d'analyse exprimés ci-après, on ne retrouve dans le précipité de cyanure cuproso-cupri-ammoniacal formé qu'*un peu plus de la moitié* de l'acide cyanhydrique mis en expérience (rapports : 0,504 — 0,533 — 0,527 — 0,578). Il ne s'est cependant pas dégagé de cyanogène ni d'acide cyanhydrique pendant toute la durée de la réaction.

La perte en acide cyanhydrique constatée correspond à la quantité de précipité dissous dans le liquide au sein duquel il s'est formé.

Conditions d'expérience	Résultats obtenus
I. 200 cm³ SO^4Cu $\frac{N}{10}$. AzH^3 Q. S. 50 cm³ KCy $\frac{N2}{10}$ = 0,65 KCy / 0,26 Cy / 0,27 HCy	Poids du précipité formé = 0gr,456 qui correspond à : 0,456 × 0,287.7 = 0,131.19 Cy = 0,136.17 HCy Rapport = $\frac{0,131.19}{0,260}$ = **0,504.**
II. 300 cm³ SO^4Cu $\frac{N}{10}$. AzH^3 Q. S. (15 cm³ environ). 100 cm³ KCy à 12,74 °/₀₀ = 1,274 KCy / 0,509.6 Cy / 0,528.9 HCy	Poids du précipité formé = 0gr,943 qui correspond à : 0,943 × 0,287.7 = 0,271.3 Cy = 0.281.6 HCy Rapport = $\frac{0,271.3}{0,509.6}$ = **0,533.**
III. 50 cm³ SO^4Cu 10 °/₀. AzH^3 Q. S. 50 cm³ KCy à 12,09 °/₀₀ = 0,604.5 KCy / 0,241.8 Cy / 0,250.9 HCy	Poids du précipité formé = 0gr,443 qui correspond à : 0,443 × 0,287.7 = 0,125.4 Cy = 0,130.1 HCy Rapport = $\frac{0,125.4}{0,241.8}$ = **0,527.**
IV. 25 cm³ SO^4Cu 10 °/₀. AzH^3 Q. S. 50 cm³ KCy à 11,57 °/₀₀ = 0,578.5 KCy / 0,231.4 Cy / 0,240.1 HCy	Poids du précipité formé = 0gr,470 qui correspond à : 0,470 × 0,287.7 = 0,135.2 Cy = 0,140.3 HCy Rapport = $\frac{0,135.2}{0,231.4}$ = **0,578.**

En effet, si l'on vient à exposer à l'air une certaine quantité du liquide bleu violacé, débarrassé, par filtration, du précipité verdâtre, on voit au bout d'un certain temps la solution se troubler, puis finalement laisser déposer au fond du vase un précipité bleu verdâtre de même formule que le précédent : $2Cu^2Cy^2CuCy^2 4AzH^3$, jouissant des mêmes propriétés, ayant le même aspect et la même cristallisation que lui. Il n'est pas douteux que ce précipité s'était dissous dans le liquide à la faveur de l'ammoniaque formée pendant la réaction et qu'il s'est insensiblement reprécipité au fur et à mesure de l'appauvrissement de la solution en ammoniaque.

Le sulfate de cuivre ammoniacal, exactement pré-

paré (sans excès d'ammoniaque) répond à la formule : $SO^4Cu\,4AzH^3,H^2O$. Mais en réalité, on peut — et on doit — le considérer comme un mélange de sulfate d'ammoniaque et d'oxyde de cuivre ammoniacal :

$$(1)\ SO^4Cu + 4\ AzH^4OH = SO^4 \begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix} + Cu \begin{matrix} OAzH^4 \\ OAzH^4 \end{matrix} + 2\ H^2O$$

C'est en réalité cet oxyde de cuivre ammoniacal qui réagit sur le cyanure de potassium pour donner naissance aux différentes réactions qui suivent :

$$(2)\qquad 5\,Cu \begin{matrix} OAzH^4 \\ OAzH^4 \end{matrix} + 8KCy = 2\ Cu^2Cy^2CuCy^2\,4\ AzH^2 + 2\ CyOK + 6\ KOH + 6\ AzH^3 + 2\ H^2O$$

$$(3)\qquad 2\ CyOK + SO^4(AzH^4)^2 = 2\ CyOAzH^4 + SO^4K^2$$

Il y a donc deux phases bien distinctes dans la réaction :

Dans la première phase, il se précipite du cyanure cuproso-cupri-ammoniacal (dont une partie se dissout dans les six molécules d'ammoniaque mises en liberté). Il y a en même temps formation de potasse et de cyanate de potasse.

Dans la seconde phase de la réaction, le sulfate d'ammoniaque provenant de la réaction (1), réagit sur l'isocyanate de potasse pour former de l'isocyanate d'ammonium et du sulfate de potasse.

L'isocyanate d'ammonium formé s'isomérise immédiatement à la température ordinaire pour donner de l'*urée* (ou carbamide) $CO \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}$ (C'est du reste le mode de préparation synthétique de l'urée [Wöhler]).

Il se forme donc bien de l'urée dans l'action du cyanure de potassium sur le sulfate de cuivre ammoniacal. J'ai pu l'identifier et même la doser de la manière suivante :

200 cm³ de solution $SO^4CuN/10$, additionnés de Q. S. d'ammoniaque ont été traités par 50 cm³ $KCy2N/10$. Après filtration, le poids de cyanure double précipité a été trouvé égal à $0^{gr},456$. La liqueur recueillie (248 gr) a été évaporée lentement au bain-marie jusqu'au dixième de son volume, puis traitée par 40 cm³ d'alcool à 95° bouillant (qui dissout l'urée et précipite les sels, les ammoniacaux) et enfin filtrée. La même opération a été faite à trois reprises différentes — sortes de précipitations fractionnées — et le liquide final amené à 50 cm³ par addition de Q. S. d'eau distillée.

Le liquide ainsi obtenu était parfaitement incolore ; il ne réagissait que très faiblement sur le Réactif de Nessler et ne donnait lieu à aucun dégagement d'ammoniaque à chaud, avec le carbonate de soude. Il ne renfermait donc que des *traces* d'ammoniaque ou de sels ammoniacaux ne pouvant en aucune façon fausser les recherches analytiques et le dosage.

Identification de l'urée

Une partie aliquote du liquide (20 cm³) a été introduite dans un uréomètre avec de l'hypobromite de soude. Il s'est immédiatement dégagé de l'*azote* qui ne peut être attribuée qu'à l'urée, puisque toute l'ammoniaque et les sels ammoniacaux avaient été éliminés préalablement.

Sur le liquide primitif on peut faire les réactions suivantes caractéristiques de l'urée :

1° Traité par une goutte de solution étendue de furfurol et par une goutte d'acide chlorhydrique pur, il donne une coloration violette qui passe au violet pourpre au bout de quelques minutes ;

2° Le même liquide est évaporé à siccité et le résidu chauffé à 150°-170° ; dans ces conditions, par addition de quelques gouttes d'une solution très

étendue de sulfate de cuivre et d'un léger excès de potasse ou de soude, il se développe une coloration violette ou lilas (Réaction du Biuret).

Dosage de l'urée

4 cm³ exactement mesurés de liquide préparé comme il a été dit précédemment ont été introduits dans un uréomètre avec une solution d'hypobromite de soude :

$$\text{Volume d'azote dégagé à} \begin{cases} \theta = 13^\circ \\ H = 740 \text{ m/m} \end{cases} = 9^{cm^3},7$$

En tenant compte, d'une part, des conditions de température et de pression au moment de l'expérience et en multipliant le poids d'azote trouvé par 50/4 (pour avoir la totalité de l'urée formée pendant la réaction), sachant, d'autre part, que 28 gr d'azote correspondent à 60 gr d'urée, on trouve :

Poids d'urée formée par 50 cm³ solution KCy2N/10 réagissant sur 200 cm³ solution sulfate de cuivre ammoniacal $0^{gr},149$.

Si l'on se reporte à l'équation (2) (page 82), on voit que le chiffre théorique d'urée formée dans ces conditions doit être égal à 0,150.

Les choses se passent donc bien comme je l'avais supposé tout d'abord et les équations (2) et (3) qui rendent compte de la réaction sont parfaitement exactes : les résultats d'expérience viennent confirmer les hypothèses de la théorie.

Il est fort probable que le « corps nouveau dont la composition et les propriétés se rapprochent de celles des alcalis azotés » dont parlait Monthiers (1) et qu'il n'avait pu identifier, en 1847, était bien de l'urée.

---

(1) Monthiers, *J. Pharm. Chim.*, t. XI, p. 249, ann. 1847.

Dosage pondéral de l'acide cyanhydrique et du cuivre au moyen du sulfate de cuivre ammoniacal.

Étant données les considérations qui précèdent sur les réactions qui se passent dans la formation du sel bleu verdâtre, sa solubilité dans le sulfate de cuivre ammoniacal et surtout dans l'ammoniaque, **il est bien évident que l'on ne peut songer à en tirer parti pour un procédé de dosage pondéral de l'acide cyanhydrique et des cyanures, encore moins du cuivre.** En effet :

Il faut, de toute nécessité, opérer sur un *léger excès* de sulfate de cuivre ammoniacal pour être sûr de précipiter *tout* l'acide cyanhydrique à doser. Or, *a priori* on ne sait jamais la quantité — même approximative — de sulfate de cuivre ammoniacal à employer et l'on risque fort d'en prendre une trop faible ou au contraire une trop grande quantité. Dans le premier cas, il reste du cyanure non décomposé; dans le second cas, le précipité formé se redissout d'autant plus dans le liquide qu'il y a plus de sulfate de cuivre ammoniacal et par là d'ammoniaque en excès. Les chiffres trouvés à l'analyse ne peuvent donc avoir aucune signification.

Pour me rendre compte de l'influence d'un excès de sulfate de cuivre ammoniacal sur la formation du précipité à peser, j'ai traité successivement une *même quantité* de solution de cyanure de potassium titrée, par des quantités décroissantes de sulfate de cuivre ammoniacal et j'ai obtenu les résultats suivants :

Pour chaque expérience j'ai employé :

50 cm³ d'une solution titrée de cyanure de potassium à $11^{gr},57\,^{0}/_{00}$, et des quantités variables d'une solu-

tion de sulfate de cuivre à 10 % additionnée de Q. S. d'ammoniaque (en évitant soigneusement d'en mettre un excès).

	Poids précipité
Avec 200 cm³ solution de sulfate de cuivre ammoniacal. .	0,350
— 50 cm³ — — . .	0,415
— 25 cm³ — — . .	0,470

De là, une source inévitable d'erreurs, selon que l'on aura employé plus ou moins de sulfate de cuivre ammoniacal pour la réaction.

De plus, le précipité à peser est aussi légèrement soluble dans l'eau — comme nous l'avons vu précédemment; — suivant qu'il aura été plus ou moins lavé, on trouvera des chiffres plus ou moins forts. C'est ainsi que, pour une *même quantité de cyanure et de sulfate de cuivre ammoniacal*, j'ai obtenu des précipités variant de 0,287 à 0,350.

(Il est évident que tout dépend de la concentration relative de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal par rapport à celle de cyanure.)

Enfin, de toute façon, on ne peut trouver dans le précipité formé tout l'acide cyanhydrique mis en expérience, puisqu'une partie est transformée en urée et échappe ainsi au dosage.

Tout au plus peut-on *théoriquement* en retrouver les *trois quarts* et nous venons de voir que la chose est *pratiquement* impossible.

On ne peut songer davantage à utiliser cette réaction pour un dosage pondéral du cuivre pour les mêmes raisons que précédemment.

Sensibilité de la réaction

Il est fort probable que cette réaction au sulfate de cuivre ammoniacal est aussi sensible que celle au

cyanure cuivreux (par le procédé au bisulfite de soude). Mais la limite de sensibilité serait assez difficile à observer, étant donnée la teinte bleu violacée de la solution qui s'oppose à l'examen du louche final. De toute façon, elle ne peut avoir ici aucune signification, puisque tout l'acide cyanhydrique n'est pas entièrement précipité.

Application de la réaction au sulfate de cuivre ammoniacal à un procédé de dosage volumétrique de l'acide cyanhydrique et du cuivre.

Nous avons vu précédemment que, si l'on vient à verser lentement une solution de cyanure de potassium dans du sulfate de cuivre ammoniacal, il se précipite d'abord du cyanure cuproso-cupri-ammoniacal

$$2\,Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,4AzH^3$$

Si l'on continue à verser avec précaution le cyanure de potassium, on voit la teinte bleu céleste du liquide se dégrader insensiblement, progressivement, passer au violet d'abord puis au rose, pour devenir finalement *incolore* en même temps que le précipité formé disparaît complètement.

Parker (1) en 1851, avait déjà fondé, sur cette propriété particulière qu'a le cyanure de potassium de décolorer entièrement une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, un procédé de dosage volumétrique rapide du cuivre, procédé qui a été ensuite légèrement modifié par Fleck en 1859 (2). D'après Liebig (3) il se forme dans cette réaction du cyanure double de cuivre et d'ammonium : $Cu^2Cy^2\,2AzH^4Cy$, et de la potasse, tandis qu'une molécule de cyanogène, devenue libre, agit sur l'ammoniaque libre pour donner de

(1) Parker, *Mining Journal*, ann. 1851.
(2) Fleck, *Polytechn. Centralb.*, ann. 1859, p. 1313.
(3) Liebig, *An. der Chem. und Pharm.*, t. XCV, p. 118.

l'urée, de l'oxalate d'urée, du cyanure d'ammonium et du formiate d'ammoniaque.

Je suis arrivé à des résultats un peu différents : les conditions d'expérience étant changées, rien d'étonnant donc à ce que les réactions ne soient pas les mêmes. En effet, j'ai fait agir le cyanure de potassium sur du sulfate de cuivre ammoniacal répondant *exactement* à la formule : $SO^4Cu\,4AzH^3,H^2O$ (préparé d'après les proportions moléculaires bien définies), tandis que les auteurs cités précédemment opéraient sur des solutions cupriques renfermant toujours de l'ammoniaque en *excès;* c'est pourquoi leurs résultats n'étaient pas concordants. Frésénius (1) dans son *Traité d'analyse chimique quantitative,* fait remarquer que la réaction n'est pas toujours la même et qu'elle se modifie selon la quantité et la concentration de l'ammoniaque. Il démontre aussi que la présence des sels ammoniacaux neutres n'est pas sans influence sur les résultats (2). « C'est pourquoi cette méthode, dit-il, ne pourra être appliquée que lorsqu'on se placera dans les mêmes conditions pour fixer le titre de la solution de cyanure et pour l'employer à un dosage. »

Au lieu d'ammoniaque caustique, Fleck (3) propose d'employer une solution de sesquicarbonate d'ammoniaque à 1/10. On chauffe légèrement (à 60° environ) et pour reconnaître plus facilement le terme de la réaction, on ajoute deux gouttes d'une solution de ferro-cyanure de potassium à 1/20. En faisant tomber goutte à goutte la solution de cyanure la coloration bleue disparaît peu à peu, mais aussitôt que le sel

---

(1) R. Frésénius, *Traité d'analyse chimique quantitative,* pp. 283 et 967, ann. 1879.

(2) Wolskron, *Zeitschr. f. Analyt. Chem.,* t. V, p. 403; Steinbeck, *Zeitschr. f. Analyt. Chem.,* t. VIII, p. 16; Kirpitschow, *Zeitschr. f. Analyt. Chem.,* 2e série, t. VII, p. 207.

(3) Fleck, *Polytechn. Centralb.,* ann. 1859, p. 1313.

double cuproso-ammoniacal est détruit, on voit apparaître la coloration rouge due au ferro-cyanure de cuivre, sans qu'il se forme de précipité. En ajoutant une dernière goutte de cyanure, la coloration disparaît, de sorte que la liqueur est tout à fait incolore.

Cette modification de la méthode Parker apportée par Fleck donne, il est vrai, des résultats plus concordants, mais ils ne sont toujours qu'*approximatifs* (bien entendu, il faut au préalable fixer le titre de la solution de cyanure en la faisant agir sur une liqueur de cuivre de force connue).

Pour obtenir des résultats *certains* et *parfaitement concordants,* il importe donc de se placer *toujours* dans les *mêmes conditions d'expérience,* en employant toujours la *même quantité d'ammoniaque;* c'est ce qui m'a conduit à préparer une solution titrée de sulfate de cuivre ammoniacal.

Préparation de la solution titrée de sulfate de cuivre ammoniacal N/10

La formule du sulfate de cuivre ammoniacal étant :

$$SO^4Cu\ 4\ AzH^3,\ H^2O$$

il a fallu employer :

100 cm³ SO^4Cu 2 N/10 (renfermant 49gr,90 $SO^4Cu, 5\ H^2O$ °/₀₀)
80 cm³ AzH^3N
H^2O Q. S. 200 cm³

J'ai donc fait dissoudre 4gr,99 de sulfate de cuivre *chimiquement pur*, non effleuri ($SO^4Cu, 5H^2O = 249,5$), dans Q. S. d'eau distillée pour 100 cm³.

L'ammoniaque a été titrée exactement par les méthodes volumétriques habituelles.

La solution de cyanure de potassium qui devait servir à la décoloration du sulfate de cuivre ammoniacal était au *titre 2 N/10* (*13 gr KCy chimiquement pur* °/₀₀) et rigoureusement titrée par la méthode cyano-argentimétrique de Denigès.

Dosage

J'ai prélevé 10 cm³ de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal N/10, que j'ai placés dans un petit vase à saturation, ou, ce qui revient au même :

5 cm³ SO^4Cu 2 N/10
4 cm³ AzH^3N

(Cette seconde manière d'opérer est préférable à la première, car, à la dilution N/10, le sulfate de cuivre ammoniacal est dissocié par l'eau et laisse précipiter de l'oxyde de cuivre.)

Avec la burette graduée par 1/10 de cm³, j'ai fait tomber goutte à goutte la solution de KCy2 N/10 dans la solution de sulfate de cuivre ammoniacal en m'arrêtant à la décoloration. Il faut avoir soin d'*opérer lentement,* en agitant sans cesse le liquide, afin de permettre au cyanure double bleu verdâtre de se former d'abord et de se dissoudre ensuite. Le sel commence par se précipiter entièrement, puis, sous l'influence d'un excès de cyanure, le liquide se décolore peu à peu, en passant successivement par le violet, le rose, pour devenir enfin parfaitement incolore : *c'est le terme de la réaction.*

La disparition du précipité coincide sensiblement avec la décoloration du liquide.

Avec une solution KCy2 N/10, le terme de la réaction est assez facile à saisir, et avec un peu d'habitude, l'erreur que l'on peut commettre (en plus ou en moins) ne dépasse pas 1 à 2/10 de cm³.

(Pour mieux observer la teinte du liquide, il sera bon, vers la fin de l'opération, d'en verser une partie dans un tube à essai et d'examiner la coloration en regardant dans l'axe du tube : la moindre teinte rosée sera ainsi très facilement perçue.)

Dans les conditions d'expérience énoncées ci-dessus il a fallu employer exactement $17^{cm^3},5$ de solution KCy2 N/10 pour arriver à la décoloration.

En faisant varier la concentration de la solution de cyanure ou celle de sulfate de cuivre ammoniacal, on arrive toujours *exactement* aux mêmes résultats — toutes proportions gardées, bien entendu.

Rien ne s'oppose donc à ce que l'on mette à profit cette réaction pour un procédé de dosage volumétrique des cyanures et du cuivre.

On obtient *toujours* par cette méthode des résultats *comparables entre eux,* parce que l'on n'opère pas avec des quantités d'ammoniaque *arbitraires* et *quelconques,* mais avec une quantité bien *définie* et *toujours la même.*

Dosage de l'acide cyanhydrique et des cyanures — Technique

Dans un petit vase à saturation introduire successivement :

$5\ cm^3\ SO^4Cu, 2N/10$
$4\ cm^3\ AzH^3, N$

et faire tomber goutte à goutte au moyen d'une burette graduée la solution de cyanure à titrer dans le sulfate de cuivre ammoniacal, en ayant soin d'*opérer lentement,* en observant exactement les détails donnés précédemment (même pour un deuxième dosage). *Il vaut mieux s'arrêter à la décoloration du liquide qu'à la disparition du précipité :* le terme de la réaction est plus facile à saisir.

Noter ensuite le nombre de centimètres cubes employés pour arriver à la fin de l'opération ; soit n ce nombre.

$$17\ cm^3\ KCy\ \frac{2N}{10} = \frac{13 \times 17{,}5}{1.000} = 0^{gr},227.5\ KCy$$
$$n\ cm^3 = 0^{gr},227.5\ KCy$$

Dans 100 cm³ de solution soumise à l'analyse, il y aurait :

$$\frac{0,227.5 \times 100}{n} = \frac{22^{gr},75}{n}\ KCy \qquad \text{soit } \frac{\mathbf{227^{gr},5}}{n}\ \textbf{par litre (KCy)}$$
$$= \frac{9^{gr},45}{n}\ HCy \qquad \text{soit } \frac{\mathbf{94^{gr},50}}{n}\ \textbf{par litre (HCy)}$$

Il est bien évident que cette réaction au sulfate de cuivre ammoniacal est réversible et qu'elle peut indifféremment servir à doser le cuivre et l'acide cyanhydrique.

En effet, si l'on prend une solution de cuivre titrée (soit par exemple 5 cm³ SO^4Cu 2 N/10) et si l'on y ajoute la quantité *strictement nécessaire* d'ammoniaque pour redissoudre le précipité d'hydrate de cuivre primitivement formé, il est clair, d'après ce qui précède, qu'il faudra employer *17cm³,5* pour arriver à la décoloration.

$$5\ cm^3\ SO^4Cu\ \frac{2N}{10} = 0^{gr},063.5\ \text{de cuivre}$$

$$17^{cm^3},5\ KCy\ \frac{2N}{10}\ \text{décolorent donc une solution renfermant } 0^{gr},063.5\ \text{de cuivre}$$

$$1\ cm^3\ \text{décolorera une quantité égale à } \frac{0,063.5}{17,5} = 0^{gr},003.628.5\ \text{de cuivre.}$$

Le dosage est donc bien plus précis pour le cuivre que pour l'acide cyanhydrique.

Chaque centimètre cube de solution KCy 2 N/10 employé correspondra donc à 0gr,003.628.5 de cuivre.

Pour doser une solution de cuivre, il suffira, par conséquent, d'en prendre un volume déterminé (soit 10 cm³ par exemple), d'y verser de l'ammoniaque *diluée* en quantité suffisante pour former le sel ammo-

niacal correspondant (*en évitant avec soin d'en mettre un excès*) et de faire tomber lentement goutte à goutte, jusqu'à décoloration, la solution KCy 2 N/10.

Soit *n* le nombre de centimètres cubes employés; la quantité de cuivre contenue dans la prise d'essai sera :

$$n \times 0^{gr},003.628.5$$

Admettons que l'on commette une erreur de 1 à 2/10 de cm³ — au maximum — l'écart serait tout à fait négligeable.

Le procédé de dosage volumétrique du cuivre par la méthode au sulfate de cuivre ammoniacal est, comme on le voit, d'une très grande précision, puisque 1 cm³ de solution KCy 2 N/10 correspond à $0^{gr},003.628.5$ de cuivre.

Une erreur de 1/10 à 2/10 de cm³ (la plus grande que l'on puisse commettre avec un peu d'habitude) dans l'appréciation de la teinte finale détermine un écart de $0^{gr},000.362$ à $0^{gr},000.725$ de cuivre seulement.

Le même procédé appliqué au dosage de l'acide cyanhydrique et des cyanures donne également d'excellents résultats, et sa valeur peut être comparée à celle de la méthode cyano-argentimétrique de Denigès :

Soit *n* le nombre de centimètres cubes de solution de cyanure employés pour obtenir la décoloration de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

La teneur en KCy par litre est exprimée par la formule : $\frac{227^{gr},5}{n}$; celle en acide cyanhydrique, par la formule : $\frac{94^{gr},50}{n}$.

Si $n = 17^{cm^3},5$, la solution de cyanure renferme $\frac{227^{gr},5}{n} = 13$ gr KCy par litre.

Admettons que le nombre de centimètres cubes employés ait été de $17^{cm^3},4$ au lieu de $17^{cm^3},5$ (soit un écart de 1/10 de cm^3), la teneur de la solution en cyanure passe de 13 gr à $13^{gr},074$, soit une erreur de $0^{gr},074$ de KCy par litre, ce qui fait une erreur de 0,56 ‰.

C'est, somme toute, une approximation suffisante pour les besoins de la pratique.

Observation importante concernant le dosage volumétrique des solutions de cyanure et de cuivre

1) Étant donné tout ce qui précède, il est bien entendu que les solutions de cyanure ou de cuivre ne devront pas contenir d'*ammoniaque libre* ou même de *sels ammoniacaux* qui, dissolvant le cyanure double en formation, viendraient fausser les résultats.

2) Ces solutions ne devront pas contenir davantage de *potasse* ou de *soude* (dans lesquelles le précipité est légèrement soluble) et qui, même en faibles quantités, *retardent* le terme de la réaction : c'est-à-dire qu'il faudrait, dans ce cas, employer davantage de solution de cyanure par exemple.

3) Elles ne devront pas non plus renfermer d'*acides libres* qui décomposent le cyanure double en cyanure cuivreux, comme nous l'avons vu précédemment, et qui auraient pour effet d'accélérer, d'avancer la décoloration du liquide. Il faudrait alors employer moins de cyanure pour arriver au terme de la réaction.

4) Éviter également la présence des *chlorures* et des *nitrates* qui retardent (très peu, il est vrai) le moment de la décoloration. Les sulfates ne produisent aucun effet. Si l'on a à *doser un sel de cuivre, il serait*

donc avantageux de le transformer au préalable en sulfate.

5) Enfin, est-il besoin de le dire, la solution de cuivre à doser devra être rigoureusement exempte de cyanure, et la solution de cyanure absolument exempte de cuivre.

Composition et formule du nouveau cyanure de cuivre formé pendant la réaction

Il m'a paru particulièrement intéressant de rechercher quel était le nouveau sel qui avait pris naissance dans cette réaction de décoloration.

A cet effet, j'ai fait évaporer lentement au bain-marie le produit de la réaction du cyanure de potassium sur 20 cm^3 So^4Cu 2N additionnés de Q. S. d'AzH^3 (il a fallu naturellement employer pour la décoloration 70 cm^3 KCy 2N).

J'ai opéré à dessein sur des solutions assez concentrées, pour obtenir une assez grande quantité de sel d'une part, et aussi, d'autre part, pour avoir moins d'eau à évaporer.

Par évaporation, j'ai obtenu un sel blanc, *très hygrométrique,* qui, examiné à la loupe, révélait l'existence de plusieurs cristaux de formes différentes.

Il fallait avant tout isoler le cyanure formé, l'obtenir à l'état pur pour pouvoir l'analyser.

J'ai alors préparé un nouveau liquide, dans les mêmes conditions que plus haut, qui a été évaporé *dans le vide* sous un dessiccateur à acide sulfurique, afin de séparer par évaporation fractionnée les différents sels en présence.

Au bout de quelques jours, il s'est déposé au sein du liquide de beaux cristaux, très bien formés (prismes orthorhombiques à six pans terminés par des

pyramides hexaédriques), peu solubles dans l'eau froide. Après plusieurs lavages successifs, ces cristaux ont été analysés et ont donné les réactions suivantes :

Réactions des cyanures : négatives (même après addition de quelques gouttes d'acide nitrique).

Absence totale de cuivre.

Absence totale d'ammoniaque.

La solution précipite abondamment par le chlorure de baryum. Elle donne nettement la réaction caractéristique des sels de potassium (avec le réactif de Carnot : précipité jaune). Elle colore la flamme d'un bec Bunsen en violet.

L'analyse quantitative a démontré que ce sel était du sulfate de potasse pur : SO^4K^2.

Après séparation des cristaux de sulfate de potasse, la solution primitive a été de nouveau soumise à l'évaporation dans le vide. Assez tardivement, il s'est déposé des cristaux blancs, très solubles dans l'eau et très hygrométriques, que j'ai également analysés :

Absence totale d'ammoniaque.

Les différents réactifs des cyanures donnent des résultats négatifs : rien avec le nitrate d'argent ni avec le sulfate ferroso-ferrique additionné de potasse et d'acide chlorhydrique, mais si l'on vient, au moyen de l'acide nitrique, à détruire la molécule du sel, à la décomposer en ses éléments constitutifs, les caractères des cyanures apparaissent alors avec toute leur netteté.

Il en est de même pour les caractères analytiques de cuivre.

J'ai donc bien affaire au cyanure double de cuivre formé pendant la réaction.

Quant à l'ammoniaque, probablement engagée dans une combinaison très peu stable, elle s'est éliminée lentement. C'est ce qui explique pourquoi les parois du cristallisoir à acide sulfurique étaient tapissées de cristaux de sulfate d'ammoniaque.

(Les caractères analytiques de l'ammoniaque étaient déjà masqués dans le liquide décoloré soumis à l'évaporation :

La solution, bien qu'ayant l'odeur caractéristique de l'ammoniaque, était sans action sur le *réactif de Nessler ;* sous l'influence de la chaleur, il s'en dégageait cependant, qui bleuissait un papier rouge de tournesol placé à l'extrémité du tube à essai où se faisait la réaction.)

A) Dosage du cuivre

$0^{gr},445$ de sel à analyser ont été dissous dans 100 cm^3 d'eau distillée (la solution obtenue est alcaline au tournesol), puis traités à une douce chaleur par Q. S. d'acide nitrique pour décomposer le sel d'abord et dissoudre ensuite le cyanure cuivreux formé. La solution cuprique a été ensuite précipitée par la potasse à l'ébullition, en suivant toujours la même technique que précédemment :

Poids de CuO formé $= 0^{gr},170$
$0^{gr},170$ CuO $= 0,170 \times 0,798.7 = 0^{gr},135.779$ Cu
$0^{gr},445$ Cy $= 0^{gr},135.779$ Cu
soit $\frac{0,135.779 \times 100}{0,445} = 30,51\ ^{0}/_{0}$

Le cyanure double de cuivre analysé renferme donc 30,51 °/₀ de cuivre (ce cuivre s'y trouve à l'état de cyanure cuivreux). Ces $30^{gr},51$ de cuivre correspondent donc à $\frac{100 \times 30,51}{70,95} =$ **43 gr de *cyanure cuivreux.***

B) Dosage de l'acide cyanhydrique

$0^{gr},50$ de sel exactement pesés ont été traités par l'acide nitrique et le nitrate d'argent, en employant le

même dispositif que pour les analyses précédentes : éprouvette fermée par un bouchon de caoutchouc et contenant à l'intérieur un tube à essai rempli d'une solution de nitrate d'argent.

Le cyanure d'argent après calcination a donné un poids d'argent métallique de $0^{gr},692$.

$$0^{gr},692\ \text{Ag correspondent à}\ \frac{0,692 \times 26}{208} = 0^{gr},166.5\ \text{Cy}$$

$0^{gr},50$ de sel à analyser $= 0^{gr},166.5$ Cy

$$100\ \text{gr} = \begin{cases} 0,333\ \text{Cy} \\ 0,345.654\ \text{HCy} \end{cases}$$

Le cyanure double de cuivre soumis à l'analyse renferme donc 33,30 °/₀ de Cy, soit 34,56 d'acide cyanhydrique HCy °/₀.

Interprétation des résultats

Composition centésimale du sel °/₀ $\begin{cases} \mathbf{30^{gr},51\ de\ cuivre} \\ \mathbf{33^{gr},30}\ \text{cyanogène} \end{cases}$

Nous avons vu précédemment que le cuivre se trouvait dans le sel sous forme de *cyanure cuivreux*, Cu^2Cy^2, à la dose de *43 gr* °/₀.

Pour former ce cyanure cuivreux, $12^{gr},48$ de cyanogène ont été employés, la différence :

$33^{gr},30 - 12^{gr},48 = 20^{gr},82$ *ont servi à former du cyanure de potassium*

$$20^{gr},82\ \text{Cy correspondent à}\ \frac{20,82 \times 65}{26} = 52^{gr},05\ \text{KCy °/₀}$$

La composition centésimale du cyanure double formé dans la réaction est donc :

$$\begin{aligned} \mathbf{Cu^2Cy^2} &= \mathbf{43,00\ °/₀} \\ \mathbf{KCy} &= \mathbf{52,05\ °/₀} \\ &\overline{\mathbf{95,05\ °/₀}} \end{aligned}$$

Dans une seconde analyse, $0^{gr},587$ de sel ont été traités par quelques gouttes d'acide sulfurique pur, pour en précipiter le cyanure cuivreux qu'il contenait et le peser. D'autre part, j'ai dosé la quantité de cyanure de potassium dans le liquide surnageant, par la méthode Denigès. Cette analyse a révélé la présence de $55^{gr},63$ °/₀ de cyanure de potassium dans le sel en question.

(Les calculs et les résultats expérimentaux de la première analyse m'avaient conduit au chiffre de $52^{gr},05$ KCy °/₀.)

La composition centésimale du sel serait donc exactement :

$$\begin{aligned} Cu^2Cy^2 &= 43,00 \\ KCy &= 55,63 \\ &\overline{\quad\quad} \\ &98,63 \end{aligned}$$

En recherchant dans quelles proportions moléculaires ces deux corps sont combinés, on trouve :

$$\text{pour } Cu^2Cy^2 : \frac{43}{179,28} = 2,39 \qquad (Cu^2Cy^2 = 179,28)$$

$$\text{pour KCy} : \frac{55,63}{65} = 8,55 \qquad (KCy = 65,00)$$

Le rapport $\frac{2,39}{8,55}$ entre la quantité de cyanure cuivreux et celle de cyanure de potassium en présence est sensiblement celui de *3 à 10*, plus exactement de *6 à 21*.

Le cyanure double de cuivre qui a pris naissance dans la réaction de décoloration aurait donc pour formule :

$$3Cu^2Cy^2,10KCz \text{ (poids moléculaire} = 1.187,84)$$

ou encore :

$$6Cu^2Cy^2,21KCy$$

Ce serait un nouveau cyanure à ajouter aux cinq cyanures doubles de cuivre et de potassium connus et qui ont été énumérés en tête de ce travail.

La théorie nous donne des résultats un peu différents :

La réaction qui nous intéresse se passe donc entre

$$\left\{\begin{array}{l} 5^{cm3}\ SO^4Cu\,4AzH^3\ N/10 \text{ et} \\ 17^{cm3},5\ KCy\ 2N/10 \end{array}\right.$$

C'est-à-dire que $0^{gr},063.5$ de cuivre se trouvent en présence de $0^{gr},227.5$ de cyanure de potassium.

Les $0^{gr},063.5$ de cuivre, en se combinant, ont formé $0^{gr},089.5$ de cyanure cuivreux, ce qui a nécessité l'absorption de $0^{gr},025.999.75$ de Cy (soit $0^{gr},065$ en cyanure de potassium).

Or, j'ai remarqué qu'en traitant une partie du liquide décoloré par un acide (l'acide acétique, en évitant l'acide nitrique, qui est un oxydant), on obtenait un précipité *blanc* de cyanure cuivreux. *Le cyanure cuivrique que contenait le précipité* $2Cu^2Cy^2CuCy^2\ 4AzH^3$ *a donc été transformé entièrement* en *cyanure cuivreux pendant la réaction,* sous l'influence du cyanure de potassium ajouté jusqu'à décoloration, suivant l'équation suivante :

$$2CuCy^2 + \begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\!\!>\!O = Cu^2Cy^2 + CyOAzH^4 + CyAzH^4$$
$$\left(CO<\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}\right)$$

S'il en avait été autrement, le précipité déterminé par l'addition d'acide acétique aurait été brun jaunâtre ou verdâtre, mélange de cyanure cuivreux et de cyanure cuivrique (ce qui n'est pas le cas). D'autre

part, la liqueur surnageant le précipité ne contenait pas non plus de trace de sel cuivrique.

Le cyanure cuivrique a donc bien été transformé en cyanure cuivreux, et dans la formule du sel primitif, on peut le remplacer par sa nouvelle valeur :

$$2\,Cu^2Cy^2,\ 1/2\,Cu^2Cy^2,\ 1/2\,CyOAzH^4,\ 1/2\,CyAzH^4,\ 4\,AzH^3.$$

Au cours de la réaction, il y a donc eu perte de :

1) 2 Cy pour former de l'urée (1re phase de la réaction).
2) 1/2 Cy — — 1/2 $CyOAzH^4$
3) 1/2 Cy — — 1/2 $CyAzH^4$

soit en tout, *perte* de *3Cy* correspondant à $0^{gr},019.5$ KCy.

J'avais mis en expérience : $17^{cm3},5$ KCy 2 N/10 = $0^{gr},227.5$ KCy
Il y a eu perte de . . . . . $0^{gr},019.5$ KCy
Quantité de KCy disponible . . . $0^{gr},208.0$ KCy

Le cyanure double dont nous recherchons la composition renferme donc une quantité de Cy correspondant à $0^{gr},208.0$ de KCy; sur ce nombre, $0^{gr},065$ ont été utilisés pour former du cyanure cuivreux. L'excédent représente donc forcément la quantité de cyanure de potassium combinée au cyanure cuivreux, qui vient s'ajouter à la formule du sel primitif :

$$0^{gr},208.0 - 0^{gr},065.0 = 0^{gr},143.0$$

(ou 1.430 de KCy) soit : $\frac{1.430}{65} = 22$ *molécules de cyanure de potassium.*

La formule cherchée serait donc :

$$2\,Cu^2Cy^2,\ 1/2\,Cu^2Cy^2,\ 1/2\,CyOAzH^4,\ 1/2\,CyAzH^4,\ 4\,AzH^3$$

soit encore

$$5\,Cu^2Cy^2,\ CyOAzH^4,\ CyAzH^4,\ 8AzH^3$$

plus les 22 KCy supplémentaires qui s'ajoutent à la molécule du sel.

Il est fort probable que le potassium vient se substituer à l'ammonium dans $CyAzH^4$; la formule définitive du sel serait alors :

$$5\,Cu^2Cu^2,\ 23\,KCy$$

soit un rapport de 5/23 entre la quantité de cyanure cuivreux et celle de cyanure de potassium combinées.

L'analyse du sel nous avait donné auparavant un rapport de 3/10 ou mieux de 6/21 ; l'écart provient très probablement de ce que, lors de la disparition de l'ammoniaque, l'équilibre moléculaire du sel a été rompu, et la constitution du cyanure, par le fait même, légèrement modifiée.

On arrive également à la formule *$5Cu^2Cy^2, 23KCy$*, par un raisonnement différent :

Le cyanure $2Cu^2Cy^2\,CuCy^2,\ 4AzH^3$ renferme *6 Cy ;* il a fallu, pour arriver à la décoloration, employer $17^{cm^3},5$ de solution KCy 2N/10. Sur ces $17^{cm^3},5$, 6 ont été employés pour former le sel verdâtre; la différence (c'est-à-dire $11^{cm^3},5$) a servi à transformer le cyanure verdâtre en sel qui nous intéresse. Sa formule devient donc alors :

$$2Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,4AzH^3,\ 11^{cm^3},5\ KCy$$

En faisant les transformations comme précédemment, on arrive finalement à la même formule :

$$5\,Cu^2Cy^2,\ 23\,KCy$$

CONCLUSIONS

Des recherches auxquelles je me suis livré il résulte :

1) Que, dans la Réaction de Lassaigne, on ne retrouve sous forme de cyanure cuivreux précipité que 1/4 de l'acide cyanhydrique mis en expérience. Ce procédé ne peut donc pas servir à doser pondéralement l'acide cyanhydrique et les cyanures, et encore moins le cuivre.

2) En faisant agir une solution de cyanure de potassium sur du sulfate de cuivre en présence d'un réducteur (bisulfite de soude), il se précipite également du cyanure cuivreux. La sensibilité de la réaction est alors bien plus grande, puisqu'elle permet de retrouver deux millièmes de milligramme d'acide cyanhydrique dans 1 cm^3 (au lieu de six centièmes).

3) Le rendement en cyanure cuivreux est augmenté dans de fortes proportions ; mais l'erreur que l'on peut commettre par ce procédé de dosage pondéral de l'acide cyanhydrique atteignant 2,50 °/₀, on ne peut songer à l'utiliser avantageusement dans la pratique.
Il ne peut pas servir davantage au dosage du cuivre.

Le dosage volumétrique de l'acide cyanhydrique et du cuivre par ce procédé me paraît impossible.

4) Le cyanure de potassium en agissant sur une solution de sulfate de cuivre ammoniacal détermine la formation d'un précipité bleu verdâtre de formule

$$2\,Cu^2Cy^2\,CuCy^2\,4\,AzH^3$$

(C'est un nouveau mode de préparation, plus simple et plus pratique que celui indiqué par les auteurs jusqu'à présent.)

5) La même réaction ayant lieu en présence d'acide sulfurique dilué à 1/5, il se précipite, comme dans la Réaction de Lassaigne, du cyanure cuivreux (les deux réactions sont parallèles).

6) Les cyanures doubles de cuivre ne peuvent être assimilés aux ferro-cyanures, leur constitution chimique est toute différente; on ne peut donc les considérer comme des « cupro-cyanures ».

7) Le dosage pondéral de l'acide cyanhydrique et du cuivre au moyen de la réaction au sulfate de cuivre ammoniacal (sans addition d'acide sulfurique) est impossible, en raison de la solubilité du précipité formé dans l'ammoniaque libre qui prend naissance dans une réaction secondaire.

8) Si l'on continue à verser du cyanure de potassium dans le sulfate de cuivre ammoniacal après la formation complète du précipité, on voit celui-ci se dissoudre entièrement et progressivement, et la solution devenir parfaitement incolore.

Cette particularité curieuse a été mise à profit par

Parker et Fleck pour un procédé de dosage volumétrique du cuivre; mais leurs résultats étaient peu concordants, parce qu'ils opéraient avec des quantités d'ammoniaque variables et tout à fait arbitraires.

9) Au contraire, en opérant avec des solutions renfermant *exactement* la quantité d'ammoniaque nécessaire pour former le sel : $SO^4Cu,4AzH^3,H^2O$, ce procédé donne d'excellents résultats pour un dosage volumétrique du cuivre.

10) Ce procédé peut aussi servir à doser volumétriquement l'acide cyanhydrique, en observant scrupuleusement ce qui a été dit au paragraphe précédent (mais les résultats sont moins bons que pour le premier).

11) Le cyanure double de cuivre et de potassium qui a pris naissance dans cette réaction de décoloration a pour formule : $3Cu^2Cy^2,10KCy$; par la théorie on arrive à la formule un peu différente suivante :

$$5\,Cu^2Cy^2\,2\,3\,KCy$$

(La différence de formule doit être attribuée très probablement à ce que, par suite de la disparition de l'ammoniaque, l'équilibre moléculaire du sel s'est trouvé rompu et, par le fait même, sa composition chimique légèrement modifiée.)

J'ai également eu l'occasion, au cours de mes recherches, de constater :

1° Que les solutions de cyanure de potassium titrées peuvent, contrairement à l'opinion courante des chi-

mistes, se conserver relativement assez longtemps sans s'altérer (un mois et plus).

Il me paraît donc superflu d'y ajouter 10 cm³ de lessive des savonniers par litre pour assurer leur conservation, comme le propose M. Denigès;

2° Qu'un sel ammoniacal quelconque, additionné de cyanure de potassium, perd sa propriété de réagir sur le Réactif de Nessler (il se forme vraisemblablement un sel double, dans lequel les réactions caractéristiques de l'ammoniaque sont masquées).

Vu et approuvé :
Nancy, le 26 février 1918.
Le Directeur de l'École supérieure de Pharmacie,
Dr L. BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 27 février 1918.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM,
Membre de l'Institut.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

PAR NOMS D'AUTEURS

Balard	*C. R.*, 19, 909. 1844.
Brochet et Petit	*B. Soc. Ch.*, 3, 31, p. 359 et 1255. 1904.
Buignet	*N. J. Pharm.*, 35, 168.
Dauber	*An. Chem. Pharm. Lieb.*, 74, 206. 1850.
Denigès	*C. R.*, 108, 568. 1889.
Denigès	*Traité de Chimie analytique*, 120 (Maloine, Paris).
Dufau	*C. R.*, 36, 1099. 1853.
Fleck	*Polytechn. Centralb.*, 1313. 1859.
Fleurent	*C. R.*, 113, 1045. 1891.
Fleurent	*C. R.*, 114, 1060. 1892.
Fleurent	*C. R.*, 116, 190. 1893.
Frésénius	*Traité d'Analyse chimique quantitative* p. 283 et 967. (Paris, Savy. 1879.)
Gmelin	*Handbuch der organischen Chemie.* 1848.
Hilkenkamp	*An. Chem. Pharm. Lieb.*, 91, 221. 1856.
Itsig	*Ber. chem. Gesell.*, 35, 106. 1902.
Jacquemin	*B. Soc. Ch.*, 2, 43, 556. 1885.
Kirpitschow	*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 2, 7, 207
Lallemand	*C. R.*, 58, 750. 1864.
Lavialle et Varenne	*J. Pharm. ch.*, 7, 12, 74. 1915.
Liebig	*An. der Chem. und Pharm.*, 95, 118.
Malmberg	*Ar. der Pharm.*, 236, 248. 1898.
Meillet	*J. Pharm. ch.*, 3, 443. 1843.
Mills	*Wagners Jahresb.*, 545. 1862.
Moissan	*Traité de Chimie minérale* (Paris, Masson. 1906), 5, 110.
Monthiers	*J. Pharm. ch.*, 11, 249. 1847.

Ogier	*Traité de Chimie toxicologique* (Paris, O. Doin. 1899), 170.
Pagenstecher	*N. J. Pharm. Trommsdorff*, 3, 1 et 451.
Parker	*Mining Journal.* 1851.
Rammelsberg	*An. Ph. Chem. Pogg.*, 42, 124. 1837.
Rammelsberg	*An. Chem. Pharm. Lieb.*, 28, 217. 1838.
Rammelsberg	*An. Ph. chem. Pogg.*, 106, 491. 1859.
Sabattier	*B. Soc. ch.*, 3, 11, 683. 1894.
Schiff et de Becchi	*An. Chem. Pharm. Lieb.*, 138, 35. 1866.
Schiff et de Becchi	*C. R.*, 60, 33. 1865.
Schmidt	*Ar. Pharm.*, 236, 246. 1847.
Steinbeck	*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 8, 16.
Strauss	*Z. anorg. Chem.*, 9, 6. 1895.
Treadwell et Girsewale	*Z. anorg. Chem.*, 38, 92. 1904.
Varet	*C. R.*, 110, 147. 1890.
Vauquelin	*An. Ch. Ph.*, 2, 9, 120. 1818.
Vittenet	*B. Soc. ch.*, 3, 21, 261. 1899.
Wiedemann	*An. Chem. Pharm. Lieb.*, 68, 324. 1848.
Wöhler	*An. Chem. Pharm. Lieb.*, 78, 370. 1851.
Wolskron	*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 5, 403.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

PRÉFACE VII

BIBLIOGRAPHIE (Abréviations) XIII

INTRODUCTION 1

I. — Acide cyanhydrique 1

II. — Cuivre 3

HISTORIQUE 9

Nomenclature des cyanures de cuivre 11

I. — Cyanure cuivreux 13

II. — Cyanure cuivrique 16

III. — Cyanures cuivroso-cuivriques 17

IV. — Cyanures doubles de cuivre et de potassium 21

V. — Cyanure double de cuivre et de sodium 25

VI. — Cyanure double de cuivre et d'ammonium 26

VII. — Cyanure cupro-ammoniacal 28

VIII. — Cyanures cuproso-cupri-ammoniacaux 29

IX. — Cyanures cupri-ammoniacaux 36

X. — Cyanures doubles de cuivre et d'ammonium ammoniacaux 37

Considérations générales sur les cyanures doubles de cuivre et des métaux alcalins 40

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE LASSAIGNE 45

Réaction de LASSAIGNE telle qu'elle est décrite dans les traités de toxicologie 45

Analyse du précipité blanc formé dans la Réaction de LASSAIGNE 48

Propriétés physiques et chimiques du cyanure cuivreux . . . 55

Sensibilité de la réaction 56

Essai de dosage pondéral et volumétrique des cyanures et du cuivre au moyen de la Réaction de LASSAIGNE 58

Pages

Modification de la Réaction de Lassaigne 63
Essai de dosage pondéral de l'acide cyanhydrique au moyen de la réaction au bisulfite de soude 66
Dosage du cuivre 67
Dosage volumétrique des cyanures et du cuivre (au moyen des réactions au cyanure cuivreux 68

DEUXIÈME PARTIE

Étude d'une Réaction parallèle a la Réaction de Lassaigne (où la potasse est remplacée par l'ammoniaque) 69
Analyse du précipité blanc formé 69
Préparation de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal . . 70
Composition chimique et propriétés du précipité bleu verdâtre obtenu dans la réaction précédente, sans addition d'acide sulfurique 73
I. — Analyse qualitative 73
II. — Analyse quantitative 74
Propriétés physiques et chimiques du cyanure cuproso-cupri-ammoniacal : $2\,Cu^2Cy^2CuCy^2,4\,AzH^3$ 77
Dosage pondéral de l'acide cyanhydrique et du cuivre au moyen du sulfate de cuivre ammoniacal 85
Sensibilité de la réaction 86
Application de la réaction au sulfate de cuivre ammoniacal à un procédé de dosage volumétrique de l'acide cyanhydrique et du cuivre 88
Préparation de la solution titrée de sulfate de cuivre ammoniacal N/10 90
Dosage de l'acide cyanhydrique et des cyanures. — Technique. 93
Dosage du cuivre. — Technique 94
Observation importante concernant le dosage volumétrique des solutions de cyanure et de cuivre 96
Composition et formule du nouveau cyanure de cuivre formé pendant la réaction 97

Conclusions 105
Index bibliographique par noms d'auteurs 109

NANCY, IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT — MARS 1918